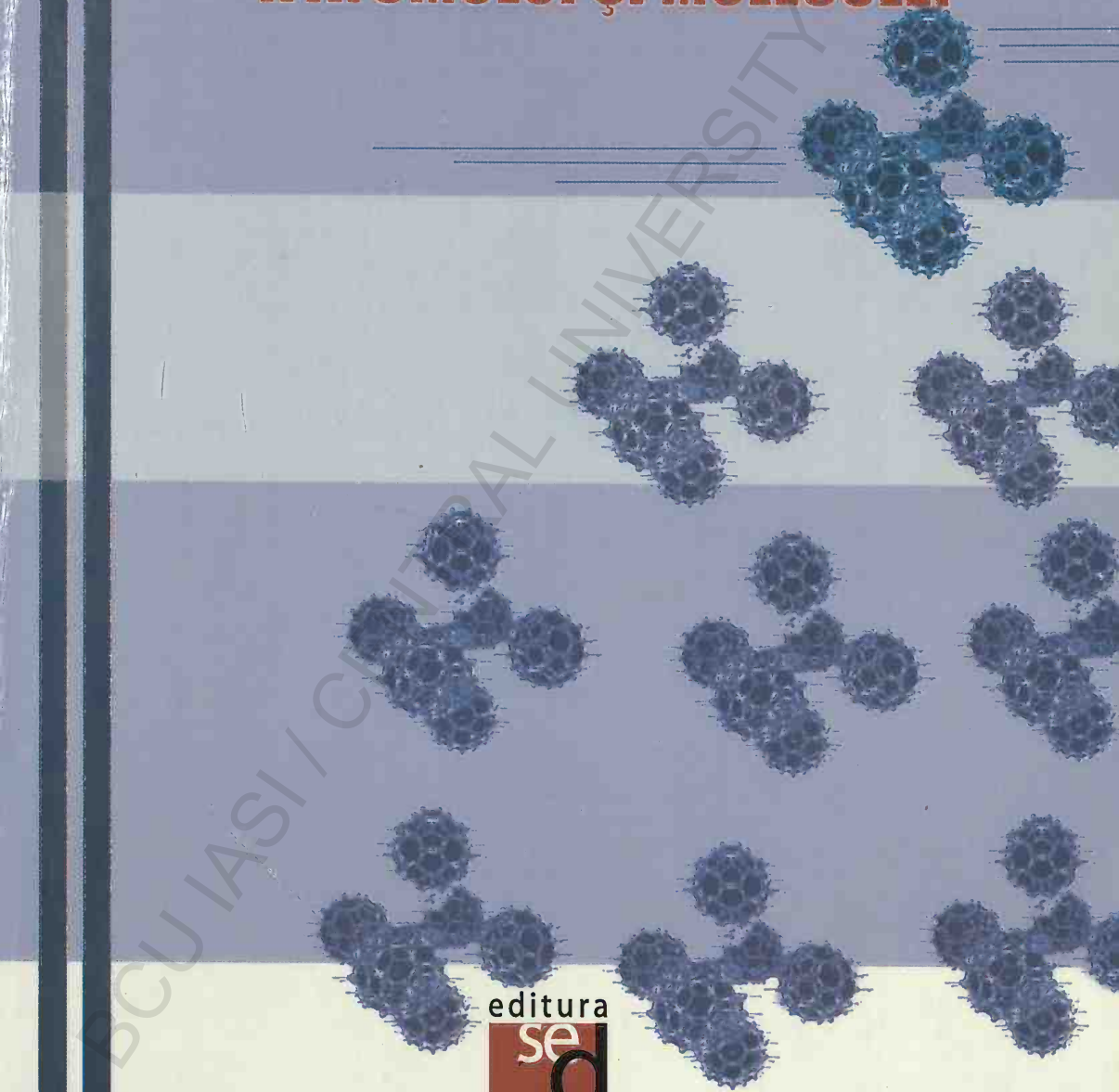
III-13069

GABRIELA BORCIA

INTRODUCERE ÎN TEORIA CUANTICĂ A ATOMULUI ŞI MOLECULEI



editura sedcom libris

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBL. CENTR. UNIV
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III-13069

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE ÎN TEORIA CUANTICĂ A ATOMULUI ȘI MOLECULEI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenți științifici:
prof. dr. Mihai TOMA
Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" Iași
dr. Cristian-Mihail Teodorescu, C.S. II
Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare
pentru Fizica Materialelor – Măgurele

Redactor: Petru RADU
Revizia textelor: Alina HUCAI
Tehnoredactare computerizată,
concepția și realizarea tehnică a copertei: Eliza DAVID

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI
FIZICĂ

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BORCIA, GABRIELA
Introducere în teoria cuantică a atomului și moleculei
/ Gabriela Borcia. – Iași: Sedcom Libris, 2006
Bibliogr.
I.S.B.N. (10): 973-670-183-2
I.S.B.N. (13): 978-973-670-183-2
539

Editura Sedcom Libris este acreditată de Consiliul Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior (C.N.C.S.I.S.).

Copyright © 2006, SEDCOM LIBRIS
Toate drepturile asupra prezentei ediții sunt rezervate Editurii Sedcom Libris, Iași. Reproducerea parțială sau integrală a textelor, prin orice mijloc, precum și a graficii copertei, fără acordul scris al Editurii Sedcom Libris, este interzisă și se va pedepsi conform legislației în vigoare.

Adresa Editurii: Șos. Moara de Foc nr. 4, cod 700527, Iași, România
Contact Editura:
Tel.: 0232.242.877; 234.582; 0742.76.97.72; fax: 0232.233.080
www.sedcom.ro; e-mail: editurasedcomlibris@yahoo.com

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Gabriela BORCIA

INTRODUCERE ÎN TEORIA CUANTICĂ A ATOMULUI ȘI MOLECULEI

135222
B.C.U. - IASI

editura
libris

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

PREFAȚĂ 11

CAPITOLUL 1
ATOMUL CU UN ELECTRON 13

1-1 INTRODUCERE 13

1-2 FUNCŢII DE UNDĂ 13

1-2-1 Natura ondulatorie a particulelor 13

1-2-2 Interpretarea statistică a undelor de Broglie 16

1-2-3 Relațiile de incertitudine 18

1-2-4 Ecuația Schrödinger 19

1-3 MODELUL CUANTIC ONDULATORIU AL ATOMULUI CU UN ELECTRON 23

1-3-1 Funcții şi valori proprii ale atomului cu un electron 23

1-3-2 Distribuția radială a densității de probabilitate pentru atomul cu un electron 30

1-3-3 Distribuția unghiulară a densității de probabilitate pentru atomul cu un electron 35

1-4 MOMENTE CINETICE ŞI MOMENTE MAGNETICE ALE ATOMILOR 42

1-4-1 Spinul electronului 42

1-4-2 Interacțiunea spin-orbită 46

1-4-3 Modelul vectorial al atomului cu un electron 48

1-4-4 Modelul vectorial al atomilor cu mai mulți electroni 51

1-4-5 Energia de interacțiune spin-orbită 55

CAPITOLUL 2
ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI 57

2-1 INTRODUCERE 57

2-2 SISTEME DE PARTICULE IDENTICE 58

2-2-1 Indiscernabilitatea particulelor identice 58

2-2-2 Ecuația Schrödinger pentru un sistem de două particule identice 60

2-2-3 Funcții de undă simetrice şi antisimetrice 64

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2-3 PRINCIPIUL DE EXCLUZIUNE 66
2-4 ATOMUL CU DOI ELECTRONI 69
2-4-1 Funcția de undă totală a unui sistem de doi electroni 69
2-4-2 Funcția de undă de spin a unui sistem de doi electroni 71
2-4-3 Forțe de schimb 74
2-4-4 Atomul de He 76
2-5 ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI 86
2-5-1 Teoria Hartree 86
2-5-2 Metoda câmpului self-consistent 90
2-5-3 Rezultatele teoriei Hartree 92
2-5-4 Stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni și tabelul periodic al elementelor 102
2-6 SPECTRE DE RADIAȚIE X 111
2-7 TEORIA HARTREE-FOCK 118

CAPITOLUL 3
LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI 123
3-1 INTRODUCERE 123
3-2 CLASIFICAREA LEGĂTURILOR CHIMICE. PROPRIETĂȚI GENERALE 124
3-2-1 Formarea moleculei 124
3-2-2 Clasificarea legăturilor chimice 126
3-2-3 Legătura ionică 127
3-2-4 Legătura covalentă 132
3-3 APROXIMAȚIA BORN-OPPENHEIMER 134
3-3-1 Separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor 134
3-3-2 Aproximația Born-Oppenheimer pentru ionul molecular de hidrogen H_2^+ 137
3-3-3 Formarea legăturii chimice în ionul molecular de hidrogen H_2^+ 140
3-4 STĂRI ELECTRONICE ALE MOLECULEI BIATOMICE 146
3-4-1 Stările electronului în molecula biatomică 146
3-4-2 Modelul vectorial al moleculei biatomice 149

BCU IAȘI - FONDUL CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3-4-3 Configurația electronică a moleculei biatomice 153
3-5 METODE APROXIMATIVE PENTRU STUDIUL MOLECULELOR 155
3-5-1 Metoda LCAO. Cazul moleculei H_2^+ 156
3-5-2 Orbitali moleculari de legătură și de antilegătură în molecula H_2 162
3-5-3 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecule biatomice 164
3-5-4 Metoda legăturilor de valență (perechilor de electroni) 169
3-6 CONFIGURAȚIA DE ECHILIBRU A MOLECULELOR 176
3-6-1 Valența elementelor în metoda perechilor de electroni 176
3-6-2 Hibridizarea 180
3-6-3 Legături σ și π. Legături multiple 187
3-6-4 Legături carbon-carbon 191
3-6-5 Valența dirijată. Structura spațială a moleculelor 197

CAPITOLUL 4
STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ. SPECTRELE MOLECULELOR 209
4-1 INTRODUCERE 209
4-2 MIȘCAREA DE ROTAȚIE ÎN MOLECULE. SPECTRE DE ROTAȚIE 211
4-2-1 Clasificarea moleculelor din punct de vedere al mișcării de rotație 211
4-2-2 Mișcarea de rotație în molecula biatomică 213
4-2-3 Energia de rotație a moleculei biatomice 216
4-2-4 Spectrul de rotație al moleculei biatomice 218
4-2-5 Mișcarea de rotație în molecule complexe 222
4-3 MISCAREA DE OSCILAȚIE ÎN MOLECULE. SPECTRE DE OSCILAȚIE-ROTAȚIE 224
4-3-1 Mișcarea de oscilație în molecula biatomică 224
4-3-2 Energia de oscilație a moleculei biatomice 227
4-3-3 Spectrul de oscilație al moleculei biatomice 231
4-3-4 Mișcarea de oscilație și energia de disociere 233

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a moleculei biatomice
4-3-5 Spectrul de oscilație-rotație al moleculei biatomice 235
4-3-6 Oscilațiile moleculelor complexe 241
4-3-7 Spectrul Raman 245
4-4 SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMICE 249
4-4-1 Diagrama energetică a moleculei biatomice și spectrul electronic 249
4-4-2 Principiul Franck-Condon 255
4-4-3 Fluorescența și fosforescența 257

ANEXA 1
ELEMENTE DE STATISTICĂ CUANTICĂ **261**
A1-1 Considerații generale 261
A1-2 Distribuții cuantice 262
A1-3 Comparația funcțiilor de distribuție 264

ANEXA 2
SIMETRIA SISTEMELOR ATOMICE **268**
A2-1 Clasificarea după simetrie 268
A2-2 Operații de simetrie 270
A2-3 Elemente și operații de simetrie ale moleculelor 272
A2-4 Noțiuni de bază din teoria grupurilor 274
A2-5 Aplicații 276
A2-5-1 Rotația în raport cu axele de simetrie proprii 278
A2-5-2 Reflexia în raport cu planele de simetrie 280
A2-5-3 Inversiunea în raport cu centrul de simetrie 281
A2-5-4 Rotația-reflexia în raport cu axele de simetrie improprii 282
A2-5-5 Exemple de molecule din diverse grupuri de simetrie 288
A2-6 Simetria și momentul electric de dipol al moleculei 293

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXA 3
INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA 295
A3-1 Procese de emisie şi absorbţie a radiaţiei 295
A3-2 Rate de tranziţie 297
A3-3 Reguli de selecţie 302
A3-4 Spectrele moleculelor 306
A3-5 Coeficienţii Einstein 308
A3-6 Spectrul radiaţiei electromagnetice. Clasificare şi unităţi 314

ANEXA 4
TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR 316

ANEXA 5
CONSTANTE FIZICE ȘI FACTORI DE CONVERSIE UZUALI 317

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IAȘI M. EMINESCU FIZICĂ

PREFAȚĂ

Atomii şi moleculele sunt constituenții întregului Univers, iar înțelegerea detaliată şi profundă a structurii şi proprietăților acestora este posibilă cu ajutorul mecanicii cuantice. Demersul teoretic care foloseşte formalismul cuantic este dificil, dar cu siguranță merită făcut, deoarece interpretarea fizică a rezultatelor oferă o imagine atât de clară şi, de cele mai multe ori, atât de simplă asupra universului sistemelor atomice, care nu încetează să ne surprindă.

Prin conținutul său, această carte oferă un punct de vedere asupra proprietăților atomilor şi moleculelor, sisteme fizice complexe descrise în teoria cuantică. Accentul este pus asupra modului în care poate fi explicat comportamentul fizic al sistemelor atomice, în corelație cu teoria, fără a insista asupra calculelor, care pot fi găsite în numeroase cărți de specialitate.

Practic, fundamentele chimiei nu sunt decât o reflectare a modului în care interacționează electronii şi nucleele, formând sisteme atomice şi moleculare. Cititorul va vedea cum un singur electron ce orbitează în jurul unui proton dă naştere conceptului de *orbital*, iar atomii cu structură complexă pot fi descrişi în termeni de configurație electronică. Suprapunerea unor orbitali de valență determină ca atomii să formeze molecule, explicând conceptul de *energie de legătură* şi *geometria moleculelor*. Mecanica cuantică descrie şi modul în care moleculele se rotesc şi oscilează. Pot fi descrise stările staționare ale atomilor, moleculelor şi ionilor, permițând astfel interpretarea spectrelor atomice şi moleculare.

Cartea se adresează fizicienilor, dar şi altor specialişti, pentru parcurgerea sa fiind necesare cunoştințe de mecanică cuantică. Pentru o mai bună accesibilitate a conținutului, noțiunile de mecanică cuantică au fost dezvoltate strict pentru a materializa scopul propus. De aceea, s-a ales evidențierea aplicării teoriei în practică, decât a dezvoltării teoriei însăşi. Dacă cititorul va fi interesat de temele expuse, va avea apoi motivația de a aprofunda teoria, utilizând o bibliografie dedicată mecanicii cuantice.

Materialul prezentat poate constitui o bază pentru dezvoltarea altor subiecte, cum sunt, de exemplu, ciocnirile atomice şi moleculare sau metodele spectroscopice.

ATOMUL CU UN ELECTRON

1-1 INTRODUCERE

În acest capitol, începem descrierea atomilor şi a moleculelor, în formalismul mecanicii cuantice, prin studiul celui mai simplu sistem atomic, atomul cu un singur electron. Acesta este, în acelaşi timp, şi cel mai important sistem atomic, nu numai pentru că, istoric, atomul de hidrogen a fost primul sistem pentru care a fost aplicată şi verificată teoria lui Schrödinger, care a demonstrat validitatea şi necesitatea descrierii cuantice a sistemelor atomice, dar şi pentru că teoria Schrödinger pentru atomul cu un singur electron constituie baza descrierii atomilor cu mai mulţi electroni şi, de asemenea, a nucleelor şi moleculelor.

Atomul cu un singur electron este cel mai simplu sistem legat care există în natură, dar cu proprietăţi remarcabile, care nu pot fi descrise decât în teoria cuantică. Vom face prezentarea acestui subiect şi a unor elemente de teorie necesare pentru înţelegerea formalismului utilizat, cu accent pe semnificaţia funcţiilor de undă din teoria lui Schrödinger, precum şi a modului în care pot fi generalizate unele rezultate privind atomul cu un singur electron în cazul atomilor cu mai mulţi electroni, aceste elemente fiind necesare în capitolele următoare.

1-2 FUNCŢII DE UNDĂ

1-2-1 Natura ondulatorie a particulelor

Aşa cum se cunoaşte, în fenomenele optice, indiferent de lungimea de undă a radiaţiei, se manifestă un dualism *sui generis*. Pe lângă unele proprietăţi ale luminii, care dovedesc, în modul cel mai direct, natura ondulatorie a acesteia, există şi alte proprietăţi, care dovedesc tot atât de direct natura ei corpusculară. Din prima categorie de fenomene fizice, fac parte interferenţa şi difracţia, iar din a doua fac parte, de exemplu, efectul

fotoelectric sau efectul Compton, care au constituit dovezi experimentale privind caracterul corpuscular al radiației. Pentru a explica toate fenomenele optice, este nevoie de ambele reprezentări.

Acest dualism caracterizează și „obiectele" fizice pe care, de obicei, le numim particule, cum sunt electronii, protonii, atomii etc. Există un număr mare de experimente care arată că acești constituenți ai materiei se comportă ca *particule* localizate în spațiu, dar există și alte experimente în care aceleași particule se comportă ca *unde*, capabile, de exemplu, de interferență, cum se întâmplă în experimentul Davisson și Germer, care a pus în evidență difracția fasciculelor de electroni pe cristale. Această idee a fost reprezentată formal de către de Broglie care, încercând să stabilească bazele unei teorii unificate a substanței și a radiației, a emis în 1924 ipoteza că modelul undă-corpuscul este aplicabil și pentru studiul comportării particulelor cu masă de repaus diferită de zero. De Broglie a considerat că există o undă asociată fiecărei particule în mișcare. Această noțiune trebuie înțeleasă corect, în sensul că undele de Broglie nu sunt unde care se propagă împreună cu un corpuscul clasic pe care îl „ghidează". *Unda de Broglie și particula sunt același lucru.* Particulele au proprietăți ondulatorii, iar a spune, de exemplu, *unda de Broglie a electronului*, este sinonim cu a spune *electronul*. Particula fizică reală este o entitate ireductibilă, iar proprietățile sale ondulatorii și corpusculare sunt manifestări ale unor aspecte diferite ale naturii sale intrinseci.

Prin introducerea unei funcții periodice ψ care descrie particula în mișcare, de Broglie a pus bazele mecanicii ondulatorii, aplicabilă sistemelor „mici", adică studiului sistemelor atomice. Mecanica lui de Broglie a fost apoi dezvoltată prin lucrările altor fizicieni, care au propus diferite formulări matematice. Una dintre formulări aparține lui Born, Heisenberg și Jordan, care au redus aparatul matematic al noii teorii la un calcul matriceal, care operează cu totalitatea coordonatelor oscilatorilor, fiecare reprezentând un atom real. Cealaltă formulare îi aparține lui Schrödinger. Interpretarea matematică a lui Schrödinger se bazează pe înlocuirea ecuației clasice de mișcare printr-o ecuație de undă, care descrie un anumit proces ondulatoriu, în sensul teoriei lui de Broglie. Funcțiile de undă ψ, care descriu proprietățile ondulatorii ale particulelor, satisfac ecuația de undă, iar expresiile lor explicite, pentru anumite sisteme, se

obţin din rezolvarea acestei ecuaţii. Faimoasa ecuaţie a lui Schrödinger a fost propusă în 1926, în forma

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (1\text{-}1)$$

În această ecuaţie, obţinută plecând de la ecuaţia de undă clasică, ψ este funcţia de undă de Broglie a particulei, m_0 masa de repaus a acesteia, E energia totală şi V energia potenţială, în câmpul în care are loc mişcarea particulei. Ecuaţia (1-1) este *ecuaţia stărilor staţionare ale sistemului*, adică este valabilă pentru unde care descriu o particulă care are energia totală E constantă şi este cunoscută ca *ecuaţia Schrödinger independentă de timp*. Există şi o ecuaţie dependentă de timp, propusă de Schrödinger în forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\Psi + V\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad (1\text{-}2)$$

În această ecuaţie, funcţia de undă Ψ depinde de timp, în timp ce funcţia de undă ψ din ecuaţia (1-1) nu depinde de timp.

Observaţie: De obicei, se foloseşte notaţia Ψ, litera majusculă „psi" din alfabetul grecesc, pentru funcţia de undă care conţine şi dependenţa de timp şi notaţia ψ, litera mică „psi", pentru funcţia de undă care depinde numai de coordonatele spaţiale.

Schrödinger a arătat că, dacă se pleacă de la descrierea ondulatorie a materiei, atunci există o cale naturală şi sistematică de a *cuantifica*. El a remarcat că ecuaţia sa de undă are, în condiţii corespunzătoare, soluţii care descriu *unde staţionare* şi a asociat aceste soluţii *stărilor staţionare* ale atomului. Soluţiile sunt caracterizate printr-o dependenţă de timp de forma $\exp(-i\omega t)$, unde frecvenţele posibile formează un şir discret $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_n$, iar energia stărilor staţionare este dată de $E_n = h\nu_n = \hbar\omega_n$.

Ecuaţia Schrödinger stă la baza descrierii moderne a proprietăţilor sistemelor atomice, care determină proprietăţile materiei şi astfel a tot ceea ce ne înconjoară. Vom relua această ecuaţie, propunând forma cea mai generală de scriere a acesteia, care poate fi generalizată pentru sisteme cu orice număr de particule, dar mai întâi, vom preciza sensul fizic al funcţiei de undă.

1-2-2Interpretarea statistică a undelor de Broglie

Interpretarea sensului fizic al undelor de Broglie a fost formulată de către Born. Born propune o interpretare statistică, conform căreia intensitatea undelor de Broglie, într-un punct oarecare din spațiu, este proporțională cu probabilitatea ca particula să se găsească în acel punct. Această interpretare poate fi formulată matematic. Să considerăm că starea unei particule este definită de o undă de Broglie, care, în cazul general, poate fi reprezentată printr-o funcție, uneori foarte complicată, de coordonatele particulei și de timp

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t) \tag{1-3}$$

Admitem că probabilitatea ca particula să se găsească într-un punct din spațiu, la un moment dat, este determinată prin intensitatea undei, adică prin pătratul modulului amplitudinii Ψ

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \tag{1-4}$$

unde Ψ^* este funcția complex conjugată a funcției Ψ.

Probabilitatea de a găsi particula în punctul de coordonate definite de vectorul de poziție $\vec{r}$ depinde de domeniul ales. Să alegem, de exemplu, un sistem de coordonate carteziene, în care $\vec{r}(x, y, z)$, și să considerăm un element de volum definit prin coordonate cuprinse între x, $x+dx$, y, $y+dy$ și z, $z+dz$. Pentru un domeniu infinit mic, putem considera că Ψ este constantă în interiorul acestui domeniu și, ca urmare, probabilitatea ca particula să se găsească în domeniul respectiv este proporțională cu volumul domeniului. Rezultă că probabilitatea $dP(x, y, z, t)$, de a găsi particula în elementul de volum $d\tau = dx\, dy\, dz$, în vecinătatea punctului de coordonate x, y, z, la momentul t, este

$$dP(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \tag{1-5}$$

Observație: Sistemul de coordonate se alege în funcție de *simetria câmpului de forțe* descris prin potențialul $V(\vec{r})$, nefiind, așadar, obligatoriu un sistem de coordonate carteziene.

Relația generală care exprimă formal interpretarea statistică a undelor de Broglie este

$$dP(\vec{r},t)=|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau \tag{1-6}$$

unde $dP(\vec{r},t)$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum $d\tau$ din vecinătatea punctului de vector de poziție $\vec{r}$, la momentul t. Mărimea

$$\frac{dP}{d\tau}=|\Psi|^2 \tag{1-7}$$

are semnificația unei densități de probabilitate.

Această interpretare a funcției Ψ asigură legătura, din punct de vedere statistic, între undă şi particula căreia i se asociază. $dP(\vec{r},t)$ ne spune *unde este probabil să se găsească particula, nu unde se găseşte.* Funcția Ψ *nu este o mărime măsurabilă*, dar permite calcularea mărimilor măsurabile şi, în primul rând, a densității de probabilitate, care caracterizează un sistem atomic.

Pentru a completa sensul fizic al funcției de undă, este important să precizăm că funcția Ψ a unei particule, găsită ca soluție a ecuației Schrödinger, pentru un anumit sistem atomic, trebuie să fie *funcție normată*. Deoarece la orice moment t, particula se găseşte *cu certitudine* undeva în volumul total ocupat de acel sistem, iar probabilitatea unui eveniment cert este 1, rezultă că

$$\int dP(\vec{r},t)d\tau=\int|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\tau=1 \tag{1-8}$$

adică probabilitatea obținută prin integrarea lui $dP(\vec{r},t)$ pe tot spațiul trebuie să fie egală cu 1. Aceasta este numită *condiția de normare a funcției* Ψ, iar pentru a putea fi îndeplinită Ψ trebuie să fie integrabilă în modul pătrat.

Din interpretarea statistică a funcției de undă, rezultă că traiectoria unei particule în mişcare nu poate fi determinată, ca în mecanica clasică, cu orice grad de precizie, deoarece calculul mărimii $|\Psi|^2$ permite determinarea numai a probabilității de a găsi particula într-un punct din spațiu. Această particularitate a mecanicii cuantice este exprimată în modul cel mai general prin *principiul de nedeterminare* sau *principiul de incertitudine*, stabilit de către Heisenberg.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1-2-3Relaţiile de incertitudine

Principiul de incertitudine, stabilit de către Heisenberg, arată că există o limitare fundamentală a preciziei cu care pot fi măsurate variabilele care caracterizează un sistem. O expresie cantitativă a acestui principiu, obţinută pentru un caz particular, este cunoscută ca o *relaţie de incertitudine*. Relaţii de incertitudine sunt, de exemplu

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h \tag{1-9}$$

sau

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \tag{1-10}$$

unde Δp_x este nedeterminarea (imprecizia) asupra impulsului particulei, măsurat după direcţia x, iar Δx, nedeterminarea poziţiei stabilite prin coordonata x, respectiv, ΔE nedeterminarea energiei particulei aflate într-o stare cuantică, iar Δt imprecizia asupra timpului (timpul de viaţă al acelei stări cuantice).

Acestea sunt forme, pentru cazuri speciale, a relaţiilor de incertitudine, aplicate la măsurarea poziţiei şi impulsului, a energiei şi a timpului. În partea dreaptă a relaţiilor, poate apărea, în funcţie de exemplul concret pentru care se face raţionamentul, $\hbar$, $h/2$, $\hbar/2$ sau alte expresii care diferă însă numai prin constante numerice, ordinul de mărime fiind întotdeauna dat de constanta lui Planck h. Relaţiile pot fi întâlnite de asemenea şi cu alt semn decât $\geq$, cum sunt $\cong$ sau $\gtrsim$, dar sensul lor fizic rămâne acelaşi. Relaţiile de incertitudine exprimă, de fapt, o limitare fundamentală, impusă de natură, stabilind *limitele dincolo de care conceptele fizicii clasice nu mai pot fi utilizate.*

Faptul că în relaţii apare constanta lui Planck are o semnificaţie mult mai puţin profundă decât în alte relaţii. Important este că apare o constantă $\neq 0$. Mărimea acestei constante ne spune în ce măsură fizica clasică trebuie înlocuită cu fizica cuantică, de fapt, conceptul de *particulă* din fizica clasică nu mai este valabil şi trebuie înlocuit prin alte reprezentări, una dintre acestea fiind reprezentarea ondulatorie a lui Schrödinger. Constanta $h \cong 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$ are dimensiunea fizică

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$[\text{energie}]\cdot[\text{timp}] = [\text{impuls}]\cdot[\text{viteza}]\cdot[\text{timp}] = [\text{impuls}]\cdot[\text{lungime}] = [\text{moment cinetic}] \qquad (1\text{-}11)$$

O astfel de mărime fizică este cunoscută sub numele de *acțiune*. Rezultă că, dacă orice variabilă dinamică ce caracterizează starea unui sistem fizic şi care are dimensiunea acțiunii are valori numerice comparabile cu h, atunci comportarea sistemului trebuie descrisă în cadrul mecanicii cuantice. Pe de altă parte, dacă fiecare variabilă care are dimensiunea acțiunii este $>>h$, atunci legile fizicii clasice sunt valabile cu o precizie suficientă. Orice cantitate de acțiune din lumea macroscopică este „enormă" când este comparată cu h.

În sistemele atomice, principiul de *incertitudine* joacă un rol hotărâtor. În particular, din faptul că energia unei particule aflată într-o stare staționară este fixă, rezultă imposibilitatea determinării traiectoriei acesteia.

1-2-4Ecuaţia Schrödinger

Vom arăta care este forma cea mai generală de scriere a ecuației Schrödinger, care poate fi uşor generalizată pentru sisteme cu orice număr de particule.

În mecanica cuantică, fiecărei mărimi fizice F i se asociază un operator liniar, hermitic $\hat{F}$. Dacă se consideră mărimea fizică clasică $F(\vec{r},\vec{p})$, unde $\vec{r}$ este vectorul de poziție, iar $\vec{p}$ este momentul liniar (impulsul), operatorul $\hat{F}$ al acestei mărimi se obține prin înlocuirea mărimilor $\vec{r}$ şi $\vec{p}$ cu operatorii respectivi, $\hat{\vec{r}}$ şi $\hat{\vec{p}}$, adică

$$\hat{F} = F\left(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}\right) = F(\vec{r}\times, -i\hbar\nabla) \qquad (1\text{-}12)$$

unde expresiile operatorilor $\hat{\vec{r}} \equiv \vec{r}\times$ şi $\hat{\vec{p}} \equiv -i\hbar\nabla$ rezultă din ecuația de importanță fundamentală în mecanica cuantică

$$\left[\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{r}}\right] = \hat{\vec{p}}\times\hat{\vec{r}} - \hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}} = i\hbar \qquad (1\text{-}13)$$

De exemplu, operatorul energie potențială este chiar funcția energie potențială $V(\vec{r})$, iar operatorul energie cinetică, mărime care are expresia clasică

$$T = \frac{1}{2m}|\vec{p}|^2 \tag{1-14}$$

este

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{1-15}$$

deoarece se postulează, în plus că relațiile dintre operatori sunt identice cu relațiile corespunzătoare dintre mărimile fizice cărora li se asociază operatorii respectivi.

Ecuația generală a mecanicii cuantice ondulatorii este

$$\hat{F}\psi = f\psi \tag{1-16}$$

unde ψ este funcția de undă de Broglie a particulei sau sistemului de particule, care depinde de coordonatele spațiale şi de timp.

În această descriere, ecuația Schrödinger este ecuația energiei totale

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1-17}$$

unde $\hat{H}$ este operatorul energie totală sau operatorul Hamilton, numit pe scurt şi hamiltonian, iar E energia totală a sistemului.

În descrierea clasică, energia totală este suma energiei cinetice şi a energiei potențiale

$$E = T + V \tag{1-18}$$

astfel încât, pentru o particulă, hamiltonianul devine

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{m_0}\Delta + V(\vec{r}) \tag{1-19}$$

unde $\vec{r}$ este vectorul de poziție al particulei în sistemul de coordonate ales pentru descrierea sistemului.

Ecuația (1-19) poate fi generalizată pentru un sistem cu mai multe particule. În cazul unui sistem format din n particule, expresia hamiltonianului este

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n}\left(-\frac{\hbar^2}{m_i}\Delta_i\right) + V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_n) \tag{1-20}$$

unde sumarea operatorilor energie cinetică se face pentru toate particulele din sistem, m_i fiind masa particulei i, Δ_i operatorul Laplace pentru particula i şi $\vec{r}_i$ vectorul de poziție al particulei i, iar $V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_n)$ este

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energia potențială totală (a întregului sistem). În acest caz, ecuația Schrödinger independentă de timp este

$$\hat{H}\psi_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_n)=E\psi_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_n) \qquad (1\text{-}21)$$

unde $\psi_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_n)$ este funcția de undă a întregului sistem, care depinde de coordonatele tuturor particulelor constituente.

Deşi nu o vom folosi, să precizăm că ecuația Schrödinger dependentă de timp, scrisă cu ajutorul operatorului Hamilton, pentru o singură particulă, are forma

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \qquad (1\text{-}22)$$

Acest mod de scriere a ecuației Schrödinger are un caracter general, fiind util pentru descrierea mişcării unei particule într-un câmp arbitrar, staționar sau nestaționar.

Observație: Ecuația Schrödinger sub forma generală (1-22) este valabilă numai pentru descrierea mişcării acelor particule, ale căror viteze sunt mult mai mici decât viteza luminii în vid c, deoarece această ecuație nu este invariantă față de transformările Lorentz. În ecuația (1-22), coordonata temporală t şi coordonatele spațiale asociate vectorului de poziție $\vec{r}$ nu sunt echivalente. Ecuația conține derivate de ordin 2 în raport cu coordonatele spațiale şi derivata de ordin 1 în raport cu coordonata temporală. Teoria relativității restrânse impune ca, din punct de vedere formal, ecuațiile fizicii să fie scrise, astfel încât să conțină timpul şi coordonatele spațiale într-o formă echivalentă. Pentru a obține ecuația de undă relativistă, trebuie utilizată expresia relativistă a operatorului Hamilton, iar spinul se reprezintă prin spinorii Dirac.

Ecuația Schrödinger reprezintă ecuația diferențială a undelor de Broglie asociate particulelor. În anumite condiții la limită, sau de integrabilitate a lui $|\Psi|^2$, rezolvarea ecuației (1-21) este posibilă numai pentru anumite valori ale energiei totale E a sistemului considerat, energia fiind un parametru în ecuație. Aceste valori se numesc *valori proprii*, iar funcțiile de undă găsite ca soluții, corespunzătoare valorilor proprii, se numesc *funcții proprii*.

Rezolvarea ecuației Schrödinger înseamnă, aşadar, găsirea funcțiilor şi valorilor proprii, care descriu stările staționare ale sistemului respectiv.

Stărilor staționare ale unui sistem li se asociază, în felul acesta, un şir discret de valori ale energiei totale $E_1, E_2, \ldots E_n$, cărora le corespund funcțiile proprii $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_n$. Valorile $E_1, E_2, \ldots E_n$ reprezintă energiile nivelurile energetice ale sistemului considerat. În felul acesta, rezultă, în mod riguros, cuantificarea energiei sistemelor atomice.

Funcțiile proprii ψ_n depind de un ansamblu de numere cuantice, al căror număr este egal cu numărul gradelor de libertate ale mişcării particulei sau particulelor din sistem. Valorile numerelor cuantice şi relațiile dintre acestea sunt bine stabilite pentru un sistem atomic dat, rezultând din condițiile de existență a soluțiilor ψ_n.

Funcțiile proprii ψ_n, soluții ale ecuației Schrödinger, trebuie să îndeplinească anumite condiții matematice, asupra cărora nu vom insista. Este însă important de notat că din funcțiile proprii, care definesc stări cu o energie determinată E_n, se pot forma, conform unui principiu fundamental în mecanica cuantică, numit *principiul superpoziției stărilor*, alte soluții ale ecuației Schrödinger, construite prin combinații liniare ale soluțiilor ψ_n. Funcțiile obținute sunt de forma

$$\Psi(x,y,z,t)=\sum_n C_n \psi_n(x,y,z) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \qquad (1\text{-}23)$$

O funcție de acest tip nu mai descrie o stare staționară. Densitatea de probabilitate obținută cu o astfel de funcție depinde de timp, după cum rezultă din relația

$$|\Psi|^2 = \sum_n C_n^* C_n \psi_n^* \psi_n + \sum_n \sum_{m>n} C_n^* C_m \psi_n^* \psi_m e^{i\frac{E_n - E_m}{\hbar}t} \qquad (1\text{-}24)$$

Relațiile de acest tip descriu tranzițiile între stările staționare ale unui sistem atomic (vezi Anexa 3).

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

1-3 MODELUL CUANTIC ONDULATORIU AL ATOMULUI CU UN ELECTRON

1-3-1 Funcţii şi valori proprii ale atomului cu un electron

Problema atomului cu un singur electron reprezintă o problemă de mişcare a unui electron în câmpul creat de un nucleu. Din această categorie, fac parte atomul de hidrogen şi ionii hidrogenoizi, care sunt sisteme atomice constituite dintr-un nucleu de masă M şi sarcină $+Ze$ şi un electron de masă m şi sarcină $-e$, care se deplasează în câmpul coulombian al nucleului. Energia potenţială a electronului, aflat la o distanţă r faţă de nucleu, este

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad (1\text{-}25)$$

Această expresie caracterizează un câmp de forţe cu *simetrie sferică*, sau aşa-numitul *câmp de forţe centrale*. Dacă se consideră nucleul fix, plasat în originea sistemului de coordonate, potenţialul depinde numai de coordonata radială r (distanţa la care se găseşte electronul faţă de origine). Acest tip de dependenţă rămâne valabil şi în cazul deplasării nucleului, deoarece pentru descrierea mişcării relative a electronului faţă de nucleu se poate folosi masa redusă. Suprafeţele echipotenţiale ale unui astfel de câmp sunt suprafeţe sferice concentrice.

Sistemul de coordonate adecvat descrierii mişcării unei particule într-un câmp de forţe cu simetrie sferică este sistemul de coordonate polare, în plan sau în spaţiu, după numărul gradelor de libertate ale sistemului. În cazul cel mai general, al mişcării în spaţiu, se alege sistemul de coordonate sferice, reprezentat în Figura 1-1. Nucleul este plasat în origine, iar poziţia electronului este definită prin vectorul de poziţie $\vec{r}(r,\theta,\varphi)$. Pentru definirea unui sistem de coordonate sferice, este necesară o origine şi o axă selectată în spaţiu, notată axa z. r este coordonata radială şi reprezintă distanţa faţă de origine, iar θ şi φ sunt două coordonate unghiulare. θ este unghiul format de direcţia după care se găseşte electronul cu axa z, iar φ este unghiul format de proiecţia direcţiei după care se găseşte electronul cu o axă de

referință din planul perpendicular pe axa z. În figură este reprezentat ca reper şi un sistem de coordonate carteziene.

Este important să notăm că axa z nu se alege întâmplător în descrierea unui sistem atomic, aceasta este, de obicei, o axă „privilegiată", selectată fie prin proprietățile sistemului, cum este simetria spațială a acestuia, fie printr-o acțiune externă, cum ar fi aplicarea unui câmp magnetic sau exercitarea unei constrângeri de un anumit tip.

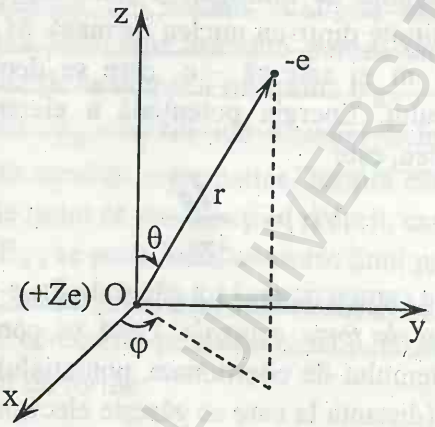


Figura 1-1 Sistemul de coordonate sferice asociat unui atom cu un electron

Ecuația Schrödinger care descrie mişcarea electronului în câmpul nucleului este

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\right)\psi(r,\theta,\varphi)=E\,\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (1\text{-}26)$$

După scrierea operatorului Laplace în coordonate sferice, ecuația (1-26) se rezolvă prin separarea variabilelor. Atomii cu un singur electron sunt, de altfel, singurele sisteme atomice pentru care ecuația Schrödinger se poate rezolva analitic. Soluțiile ecuației (1-26), funcții proprii pentru atomul cu un electron, au forma

$$\psi_{n\,l\,m_l}(r,\theta,\varphi)=R_{n\,l}(r)\cdot\Theta_{l\,m_l}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\varphi) \qquad (1\text{-}27)$$

sau

$$\psi_{n\,l\,m_l}(r,\theta,\varphi)=R_{n\,l}(r)\cdot S_{l\,m_l}(\theta,\varphi) \qquad (1\text{-}28)$$

În această expresie, $R_{n,l}(r)$ este partea radială, iar

$$S_{l\,m_l}(\theta,\varphi)=\Theta_{l\,m}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\varphi) \qquad (1\text{-}29)$$

este partea unghiulară a funcției de undă, mai exact este vorba despre funcțiile sferice asociate. Expresiile sunt de forma

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &\sim \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)\cdot r^l\cdot f(r) \\ \Theta_{l\,m_l}(\theta) &\sim \sin^{|m_l|}(\theta)\cdot f'(\cos\theta) \\ \Phi_{m_l}(\varphi) &\sim e^{im_l\varphi} \end{aligned} \qquad (1\text{-}30)$$

unde $f(r)$ şi $f'(\cos\theta)$ sunt funcții polinomiale de r şi, respectiv, $\cos\theta$, iar

$$a_0=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}=0{,}529\,\text{Å} \qquad (1\text{-}31)$$

este raza primei orbite Bohr (raza orbitei $n=1$ a atomului de hidrogen în modelul Bohr). Funcțiile din relațiile (1-30) sunt trecute cu semnul ~ în loc de =, deoarece expresiile complete conțin şi constante de normare. Pentru a respecta sensul fizic al funcției de undă, funcțiile proprii $R_{nl}(r), \Theta_{l\,m_l}(\theta)$ şi $\Phi_{m_l}(\varphi)$ sunt funcții normate.

Funcțiile proprii (1-30) au aceeaşi structură matematică de bază, cu excepția funcțiilor polinomiale $f(r)$ şi $f'(\cos\theta)$, care devin din ce în ce mai complicate cu creşterea valorilor numerelor n şi l. Tabelul 1-1 prezintă formele funcțiilor proprii $\psi_{n\,l\,m_l}(r,\theta,\varphi)$ ale atomului cu un electron pentru primele trei valori ale numărului cuantic n.

n, l, m sunt trei numere cuantice, corespunzătoare celor trei grade de libertate ale mişcării spațiale a electronului, care pot lua valorile

$$\begin{aligned} &n=1,2,3\ \ldots \\ &l=0,1\ \ldots\ n-1 \ \text{ pentru n dat} \\ &m_l=1,l-1\ \ldots\ -1 \ \text{ pentru l dat} \end{aligned} \qquad (1\text{-}32)$$

Observație: Se foloseşte notația m_l pentru cel de al treilea număr cuantic, deşi uneori acesta poate apărea notat simplu m, pentru a evita abuzul de notație cu un al patrulea număr cuantic, notat m_s, despre care vom vorbi în paragraful 1-3-3.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 1-1 Exemple de funcții proprii ale atomului cu un electron

Numere cuantice			Funcții proprii
n	l	m_l	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$
2	1	±1	$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_o^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}\cos\theta$
3	1	±1	$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
3	2	±1	$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\cos\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$
3	2	±2	$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\sin^2\theta\cdot e^{\pm 2i\varphi}$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valorile proprii, care reprezintă energia totală a stărilor staționare ale atomului cu un electron, sunt

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n^2} \qquad (1\text{-}33)$$

Energia totală este negativă, ceea ce înseamnă că descrie electronul *legat* în atom. Să observăm că energia depinde numai de numărul cuantic n, în timp ce funcția de undă depinde de trei numere cuantice. Conform (1-32), pentru un n dat, numărul cuantic l poate lua n valori, iar pentru un l dat, numărul cuantic m poate lua 2l+1 valori, ceea ce arată că pentru o valoare proprie E_n există $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$ funcții proprii $\psi_{n\,l\,m_l}$. Aceasta demonstrează că stările staționare ale atomului cu un electron, în absența oricărei perturbații din exterior, sunt *stări degenerate.*

Observație: Denumirea provine din limbajul matematic, în care soluțiile unei ecuații, corespunzătoare unei aceleiași valori proprii, se numesc *soluții degenerate.*

Datorită rolului său în determinarea energiei totale a atomului, n este numit, de multe ori, *număr cuantic principal.* Deoarece momentul cinetic unghiular, numit cel mai adesea *moment cinetic orbital* sau uneori moment cinetic azimutal, depinde de l, conform relației

$$\left|\vec{l}\right| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar \qquad (1\text{-}34)$$

l este numit uneori număr cuantic orbital sau azimutal. Este important de notat că relația (1-34) exprimă o proprietate intrinsec legată de funcțiile sferice asociate, descriind valorile proprii ale momentului cinetic unghiular într-un câmp de forțe cu simetrie sferică.

Cel de al treilea număr cuantic este numit și *număr cuantic magnetic orbital*, denumirea fiind legată de faptul că energia atomului într-un câmp magnetic extern depinde de m_l. m_l cuantifică mărimea *componentei momentului cinetic orbital după axa z*, conform relației

$$\left|\vec{l}_z\right| = m_l\hbar \qquad (1\text{-}35)$$

iar axa z este, de cele mai multe ori, definită experimental de către direcția unui câmp extern, de exemplu, un câmp magnetic.

Relaţiile de cuantificare a momentului cinetic şi a componentei sale după axa z rezultă dintr-un calcul precis, folosind formalismul cuantic, care demonstrează că valorile proprii ale operatorului moment cinetic sunt date de relaţiile (1-34) şi (1-35).

Numărul cuantic orbital l este folosit şi pentru a stabili convenţia de notaţie a stărilor electronului în atom, prezentată în Tabelul 1-2.

Tabel 1-2 Notaţii spectroscopice ale stărilor electronului în atom, în funcţie de valorile numărului cuantic l

Atom	l	0	1	2	3	4	...
	Notaţie	s	p	d	f	g	...

Este important de subliniat că în toată această descriere, denumirea „orbital" se referă la mişcarea spaţială a electronului. Orbitele clasice definite în modelul atomic al lui Bohr îşi pierd sensul în descrierea cuantică, în care însăşi noţiunea de *traiectorie* nu mai are sens, dar denumirea este păstrată, având numai un sens convenţional. Mişcarea nu mai este descrisă cu ajutorul parametrilor dinamici clasici, ci cu ajutorul funcţiilor de undă şi al densităţilor de probabilitate. O funcţie de undă, găsită ca soluţie a ecuaţiei Schrödinger, este o *funcţie de undă orbitală* şi descrie *starea spaţială* sau *orbitală* a particulei. Pentru desemnarea acesteia, în limbajul curent, se foloseşte denumirea de *orbital*. Din acest motiv, nici nu recomandăm folosirea denumirii de „număr cuantic orbital" pentru l, deşi este întâlnită frecvent. *Toate cele trei numere cuantice* n, l, m_l *sunt, de fapt, numere cuantice orbitale, deoarece definesc starea orbitală sau spaţială a atomului.*

Stările electronului în atomul cu un singur electron sunt descrise prin funcţiile de undă (1-27) şi energiile (1-33). Reprezentarea acestor stări se face, pe de o parte, prin diagrama nivelurilor energetice, pe care sunt figurate valorile energiei stărilor staţionare, iar pe de altă parte, prin distribuţia spaţială a densităţii de probabilitate.

Figura 1-2.a prezintă ca exemplu diagrama nivelurilor energetice ale atomului de hidrogen.

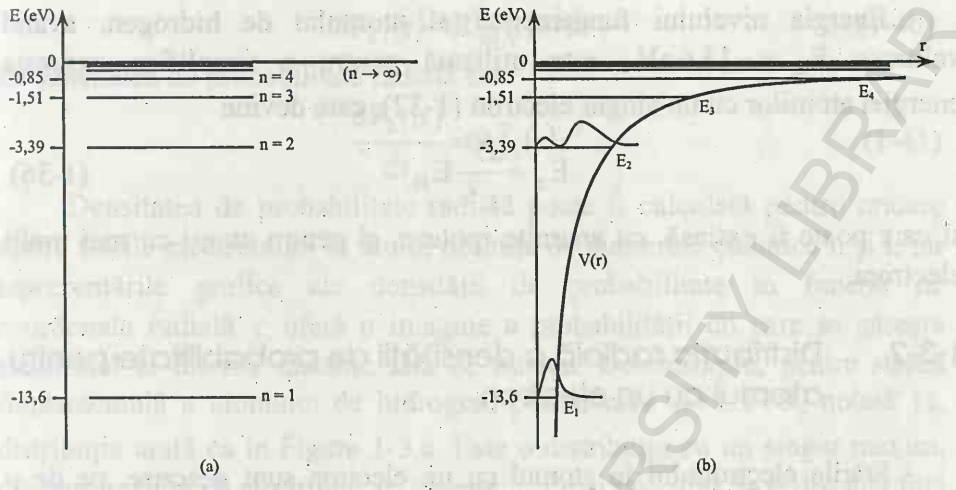


Figura 1-2 Diagrama nivelurilor energetice ale atomului de hidrogen în reprezentarea standard (a) şi în relaţie cu potenţialul coulombian şi densitatea de probabilitate radială (b)

Pe această diagramă se observă că nivelul fundamentul al atomului este cel de cea mai joasă energie, iar următoarele niveluri, numite *niveluri excitate*, se găsesc la energii din ce în ce mai mari şi se apropie din ce în ce mai mult unele de altele în energie, odată cu creşterea numărului cuantic n. Energia este negativă pentru toate stările staţionare, adică electronul este *legat* în atom. La limită, pentru $n \to \infty$, $E_n \to 0$, iar electronul devine liber, moment din care poate avea orice valoare a energiei, deoarece se demonstrează că energia unei particule libere nu este cuantificată, putând lua valori în mod continuu. Figura 1-2.b conţine o reprezentare sugestivă a nivelurilor energetice, pe care este figurată şi curba potenţialului coulombian $V(r)$, care scoate în evidenţă legătura dintre semnul „-" al energiei totale şi stabilitatea sistemului legat datorită interacţiunii coulombiene dintre nucleu şi electron, precum şi densitatea de probabilitate radială a stărilor $n=1$ şi $n=2$ (vezi relaţia (1-41) şi Figura 1-3). Dispunerea relativă a nivelurilor energetice, aşa cum apare pe diagrama din Figura 1-2, se regăseşte, vom vedea în Capitolul 2, în cazul oricărui atom.

BCU CLUJ / COPYRIGHT UNIVERSITY LIBRARY

Energia nivelului fundamental al atomului de hidrogen, având valoarea $E_H = -13{,}6\,eV$, este utilizată pentru a simplifica expresia energiei atomilor cu un singur electron (1-32), care devine

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H \qquad (1\text{-}36)$$

şi care poate fi extinsă, cu anumite ipoteze, şi pentru atomi cu mai mulţi electroni.

1-3-2 Distribuţia radială a densităţii de probabilitate pentru atomul cu un electron

Stările electronului în atomul cu un electron sunt descrise, pe de o parte, prin diagrama nivelurilor energetice, iar pe de altă parte, prin intermediul distribuţiei radiale şi unghiulare a densităţii de probabilitate. Plecând de la relaţia (1-6), probabilitatea ca electronul să se găsească într-un element de volum $d\tau$, în jurul unui punct de coordonate r, θ, φ, este

$$dP(r,\theta,\varphi) = \left|\psi_{n l m_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2 d\tau \qquad (1\text{-}37)$$

care, scrisă în coordonate sferice şi înlocuind expresia funcţiei de undă (1-27), devine

$$dP(r,\theta,\varphi) = R^2_{nl}(r)\left|S_{l m_l}(\theta,\varphi)\right|^2 r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi \qquad (1\text{-}38)$$

În această relaţie $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, reprezintă elementul de unghi solid, de unde

$$dP(r,\theta,\varphi) = R^2_{nl}(r) r^2 dr \left|S_{l m_l}(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega \qquad (1\text{-}39)$$

Relaţia (1-39) poate fi împărţită în două părţi, care descriu, separat, dependenţa de coordonata radială şi dependenţa de coordonatele unghiulare ale electronului.

Dacă integrăm relaţia (1-39), în raport cu toate valorile posibile ale coordonatelor unghiulare θ şi φ, adică $\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta$ şi $\int_0^{2\pi} d\varphi$, care definesc unghiul solid total 4π, obţinem probabilitatea cu care se găseşte electronul în pătura sferică cu raza cuprinsă între r, $r + dr$

$$dP_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2 dr \qquad (1\text{-}40)$$

iar densitatea de probabilitate radială este

$$\frac{dP_{nl}(r)}{dr} = R_{nl}^2(r) r^2 \qquad (1\text{-}41)$$

Densitatea de probabilitate radială poate fi calculată pentru oricare dintre stările electronului în atom, definite de numerele cuantice n şi l, iar reprezentările grafice ale densității de probabilitate în funcție de coordonata radială r oferă o imagine a probabilității cu care se găseşte electronul la diferite distanțe față de nucleu. De exemplu, pentru starea fundamentală a atomului de hidrogen, pentru care $n=1, l=0$, notată 1s, distribuția arată ca în Figura 1-3.a. Este o distribuție cu un singur maxim, din care rezultă că electronul se găseşte, cel mai probabil, la o distanță față de nucleu egală cu raza primei orbite Bohr a_0. Densitatea de probabilitate se anulează în origine, ceea ce are sens fizic, deoarece electronul nu se poate găsi în nucleu. După punctul de maxim, densitatea de probabilitate scade rapid cu distanța față de nucleu, dar nu devine zero decât pentru $r \to \infty$. Pentru starea 2s (Figura 1-3.b), pentru care $n=2, l=0$, distribuția are două maxime, dar intensitatea celui de al doilea maxim, situat la distanța $5{,}2\,a_0$, este mult mai mare decât a primului maxim, situat la $0{,}8\,a_0$, ceea ce arată că electronul se găseşte cu cea mai mare probabilitate în vecinătatea poziției celui de al doilea maxim. Cele două maxime sunt separate de o suprafață nodală pentru care probabilitatea este nulă. Pentru starea 2p (Figura 1-3.c), pentru care $n=2, l=1$, distribuția are un singur maxim, dar situat la altă distanță față de nucleu decât în distribuțiile precedente. În mod asemănător, se interpretează distribuția radială a stărilor cuantice corespunzătoare lui $n=3$ (Figura 1-3.d, e, f).

Observație: Vorbim de suprafață nodală, nu de puncte nodale, deoarece densitatea de probabilitate radială este definită prin integrarea, în relația (1-38), după toate unghiurile $d\Omega$. Suprafețele nodale sunt suprafețe sferice.

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

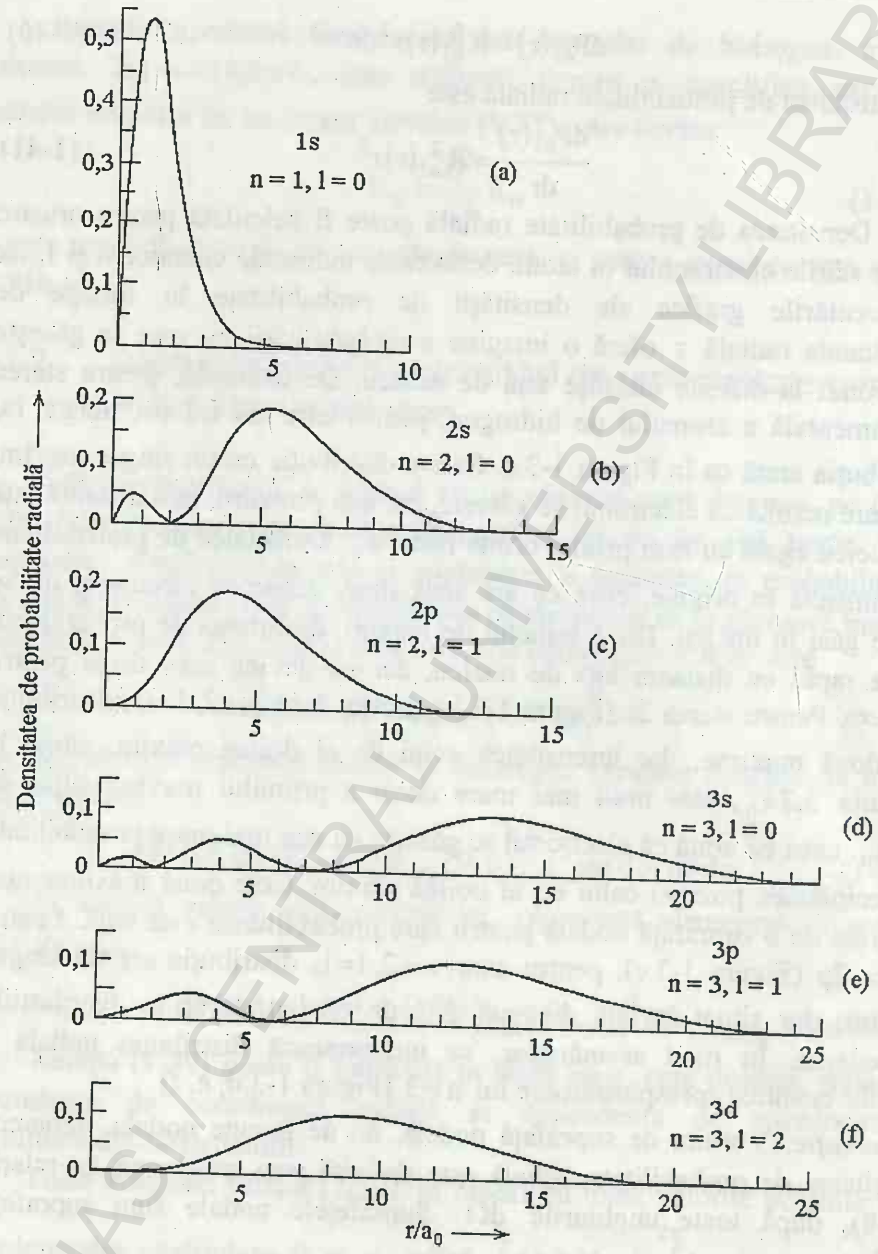


Figura 1-3 Densitatea de probabilitate radială a stărilor 1s (a), 2s (b), 2p (c), 3s (d), 3p (e) și 3d (f) ale atomului de hidrogen, în funcție de r/a_0, coordonata radială în unități a_0

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemplele din Figura 1-3 scot în evidență că densitatea de probabilitate radială, pentru orice set de numere cuantice (n,l), are valori semnificative numai în domenii relativ restrânse ale coordonatei radiale. De aici rezultă că atunci când un atom se află în una din stările sale cuantice posibile, specificată printr-un anumit set de numere cuantice, coordonata radială a electronului se află, cel mai probabil, într-un domeniu de valori determinat, ceea ce înseamnă că există o probabilitate ridicată ca electronul să se găsească într-o regiune destul de bine determinată din spațiu, așa-numita *pătură*, cuprinsă între două sfere concentrice în jurul nucleului. Analiza reprezentărilor din Figura 1-3 demonstrează că raza caracteristică a unei pături este determinată, în principal, de numărul cuantic n, deși există și o dependență de l, dar mult mai redusă.

Această proprietate poate fi demonstrată prin calculul valorii medii $\overline{r_{nl}}$ a coordonatei radiale r, pentru o stare cuantică (n,l) având densitatea de probabilitate radială $\frac{dP_{nl}(r)}{dr}$

$$\overline{r_{nl}} = \int_0^\infty r\, dP_{nl} = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2(r)\, dr \qquad (1\text{-}42)$$

$\overline{r_{nl}}$ poate fi considerată raza păturii. Calculul integralei din (1-42) arată că

$$\overline{r_{nl}} = \frac{n^2 a_0}{Z}\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\} \qquad (1\text{-}43)$$

adică $\overline{r_{nl}}$ depinde, în primul rând, de n, dependența de l fiind foarte redusă datorită factorilor $\frac{1}{2}$ și $\frac{1}{n^2}$. $\overline{r_{nl}}$ nu coincide cu valoarea coordonatei radiale r pentru care densitatea de probabilitate este maximă. De exemplu, pentru starea 1s, $r_{max\,10} = a_0$, unde prin r_{max} se înțelege nu coordonata maximă, ci coordonata pentru care $\frac{dP(r)}{dr}$ este maximă, în timp ce $\overline{r_{10}} = 1{,}5\, a_0$. În general, $\overline{r_{nl}} > r_{max\,nl}$, ceea ce se datorează faptului că densitatea de probabilitate radială este asimetrică în vecinătatea maximului,

în aşa fel încât există o probabilitate mică, dar nu neglijabilă, de a găsi valori mari ale lui r la determinarea poziţiei electronului în atom. Astfel, deşi cea mai probabilă poziţie a electronului este la $r_{max} = a_0$, valoarea medie a coordonatei radiale este $1{,}5\,a_0$. Este important de reţinut că experimental se determină *valorile medii* ale mărimilor care caracterizează un sistem fizic.

O comparaţie interesantă poate fi făcută între $\overline{r_{nl}}$ şi raza orbitelor circulare în atomul descris prin modelul Bohr

$$r_{Bohr} = \frac{n^2 a_0}{Z} \tag{1-44}$$

care arată că razele păturilor obţinute în formalismul cuantic sunt aproximativ aceleaşi cu razele orbitelor circulare Bohr. Razele păturilor cresc foarte rapid cu creşterea lui n.

Un alt raţionament interesant arată că valoarea a_0, care determină, de fapt, ordinul de mărime al dimensiunii atomului de hidrogen în stare fundamentală, poate fi obţinută direct din consideraţii în care intervine principiul de incertitudine.

Dacă electronul se află într-o regiune spaţială de dimensiune R, nedeterminarea oricăreia dintre componentele impulsului său este

$$\Delta p = \frac{\hbar}{R} \tag{1-45}$$

unde am scris relaţia cu semnul = şi cu valoarea $\hbar$, fără a restrânge prin aceasta generalitatea şi sensul fizic al problemei. Expresia (1-45) reflectă faptul că impulsul p al electronului poate avea componente, după orice direcţie, variind între $-\Delta p$ şi $+\Delta p$, de unde putem considera

$$p = \Delta p \tag{1-46}$$

Energia cinetică a electronului devine în acest caz

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \tag{1-47}$$

iar energia totală poate fi scrisă

$$E = T + V = \frac{\hbar^2}{2mR^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \tag{1-48}$$

Conform tendinței oricărui sistem fizic de a fi cât mai stabil posibil, atomul își „ajustează" dimensiunea, astfel încât energia sa totală să fie minimă. Aceasta se exprimă formal prin condiția

$$\frac{dE}{dR}=0 \tag{1-49}$$

Din (1-48) și (1-49) rezultă

$$R=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}=a_0 \tag{1-50}$$

aceasta fiind dimensiunea pentru care energia totală este minimă, ceea ce corespunde stării celei mai stabile a atomului.

Principiul de incertitudine determină dimensiunea minimă a atomului, deoarece determină energia minimă a acestuia. Există o așa-numită *energie de zero* în starea fundamentală a atomului, această energie rezultând din ceea ce am putea numi mișcare de zero, adică faptul că mișcarea nu încetează niciodată, în nici un sistem fizic. Aceste considerații simple oferă un răspuns satisfăcător la problema stabilității stării fundamentale a atomului.

Observație: În raționamentul de mai sus, R *nu* este coordonata radială, ci dimensiunea atomului.

1-3-3 Distribuția unghiulară a densității de probabilitate pentru atomul cu un electron

Dacă integrăm relația (1-38) în raport cu coordonata radială, $\int_0^\infty dr$, obținem probabilitatea cu care se găsește electronul în elementul de unghi solid $d\Omega$, după direcția definită de unghiurile θ și φ

$$dP_{l\,m_l}(\theta,\varphi)=\left|S_{l\,m_l}(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega \tag{1-51}$$

Densitatea de probabilitate unghiulară este

$$\frac{dP_{l\,m_l}(\theta,\varphi)}{d\Omega}=\left|S_{l\,m_l}(\theta,\varphi)\right|^2 \tag{1-52}$$

Funcția $\Phi_{m_l}(\varphi)$, care intră în expresia funcției de undă unghiulare (1-28), are forma matematică (1-30), astfel încât $\Phi^*_{m_l}\Phi_{m_l}=\text{const}$, de unde

rezultă că densitatea de probabilitate unghiulară nu depinde de φ, ci depinde numai de θ, adică

$$\frac{dP_{l\,m_l}(\theta,\varphi)}{d\Omega}=\frac{dP_{l\,m_l}(\theta)}{d\Omega} \tag{1-53}$$

iar factorul care determină mărimea densității de probabilitate este

$$\frac{dP_{l\,m_l}(\theta)}{d\Omega}\sim\left|\Theta_{l\,m_l}(\theta)\right|^2 \tag{1-54}$$

Acesta este un rezultat important, care demonstrează că *distribuția de probabilitate unghiulară are simetrie de rotație în raport cu axa* z. Distribuția unghiulară depinde numai de unghiul față de axa z, fiind aceeași în *orice* plan care conține axa z.

Pentru a ilustra explicit particularitățile de simetrie ale densității de probabilitate unghiulară ale diferitelor stări, având numerele cuantice l și m_l, este convenabil să se folosească o diagramă polară. Figura 1-4 ilustrează principiul după care se construiește o diagramă polară.

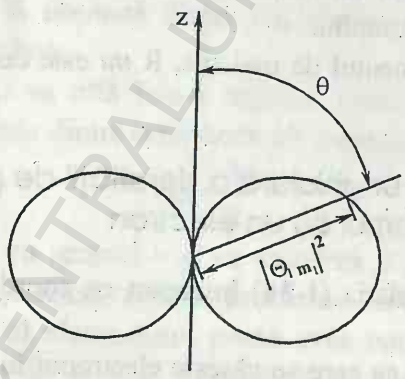


Figura 1-4 Diagrama polară pentru reprezentarea dependenței unghiulare a densității de probabilitate în atomul cu un electron

Originea diagramei se află în punctul $r=0$ (nucleul), iar unghiul θ se măsoară în raport cu axa z. În convenția de reprezentare polară, pe razele vectoare, trasate din origine, sub unghiurile θ corespunzătoare, se delimitează segmente proporționale cu valoarea factorului $\left|\Theta_{l\,m_l}(\theta)\right|^2$, iar extremitățile tuturor segmentelor se unesc printr-o curbă continuă. Pentru a

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

avea apoi o imagine în spațiu, a dependenței unghiulare de unghiurile θ și φ, cititorul trebuie să își imagineze rotația completă (cu unghiul 2π) a diagramei polare, de tipul celei ilustrate în Figura 1-4, în jurul axei z.

Figura 1-5 conține exemple ale unor astfel de reprezentări. Pentru orbitalii s (Figura 1-5.a), pentru care starea cuantică este $l=0, m_l=0$, $\left|\Theta_{00}(\theta)\right|^2 = \text{const}$, ceea ce arată că densitatea de probabilitate are simetrie sferică, fiind aceeași pentru orice direcție din spațiu. În schimb, pentru orbitalii p (Figura 1-5.b), pentru care stările cuantice sunt $l=1$, $m_l=0,\pm 1$, $\left|\Theta_{10}(\theta)\right|^2 \sim \cos^2\theta$ și $\left|\Theta_{1\pm 1}(\theta)\right|^2 \sim \sin^2\theta$, distribuțiile unghiulare arată că există o direcție determinată în spațiu pentru care densitatea de probabilitate are valoare maximă. Este vorba despre binecunoscutele diagrame ale orbitalilor de tip s și p, cu simetrie sferică și, respectiv, cu cei doi lobi simetrici, extinși după o direcție determinată în spațiu, folosite în reprezentarea legăturilor chimice între atomi, despre care vom vorbi în Capitolul 3.

Astfel de diagrame pot fi trasate pentru orice fel de orbitali, fiind valabile, așa cum vom vedea în Capitolul 2, și pentru atomii cu mai mulți electroni, însă pentru sensul fizic al problemei este firesc ca reprezentarea să se rezume la orbitalii care determină valența atomilor „reali", adică orbitali s, p, d și f. De exemplu, în cazul orbitalilor f (Figura 1-5.c), cu $l=2$, $m_l=0,\pm 1,\pm 2$, distribuția devine mai complicată, însă arată că există direcții determinate în spațiu, după care densitatea de probabilitate este semnificativă. Planul în care extinderea distribuției este maximă se deplasează de la axa z pentru $m_l=0$, la planul perpendicular pe z pentru $m_l=\pm 3$.

Dependența distribuției unghiulare $\dfrac{dP_{l\,m_l}(\theta)}{d\Omega}$ de numărul cuantic l este exemplificată în Figura 1-6, unde sunt reprezentate diagramele polare ale orbitalilor, având $m_l=\pm 1$, pentru $l=0,1,2,3,4$.

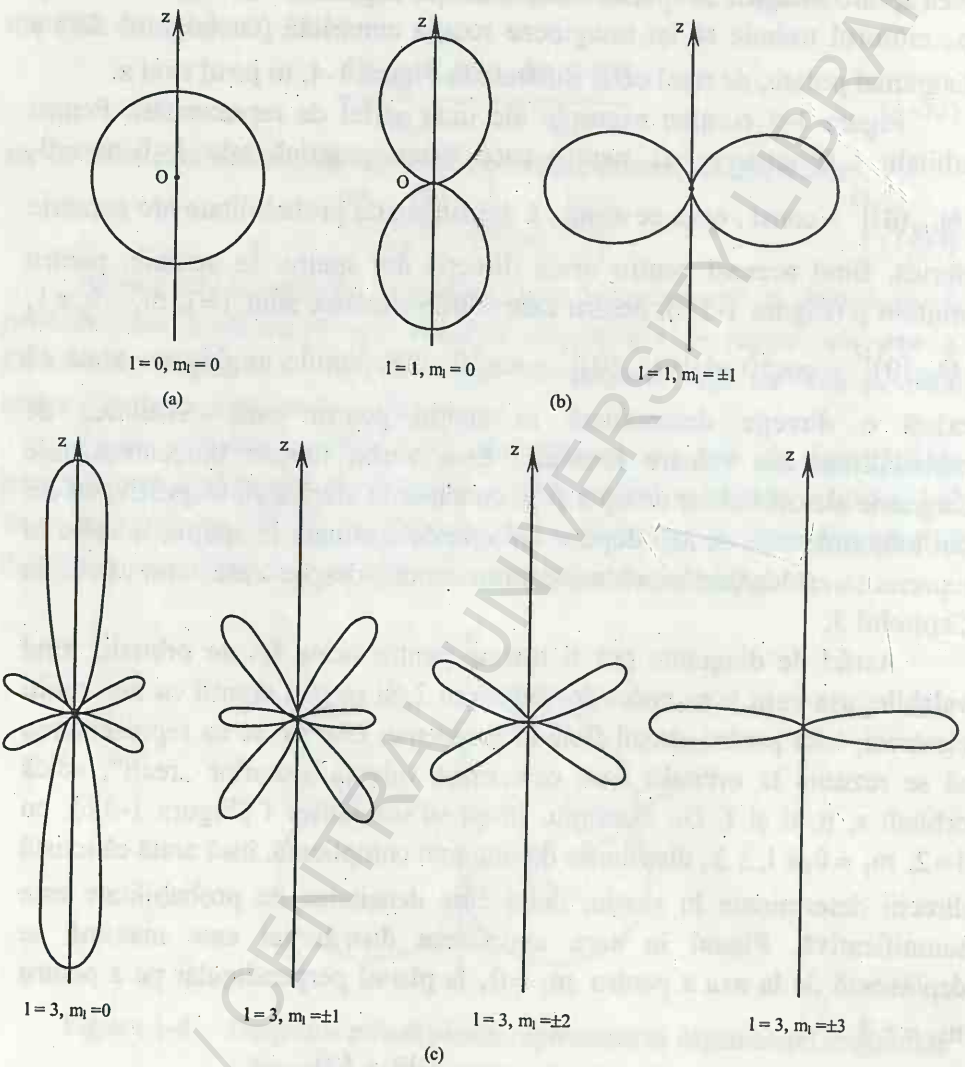


Figura 1-5 Distribuția unghiulară a densității de probabilitate a orbitalilor s (a), p (b) şi f (c)

Distribuția evoluează de la cea sferică a orbitalilor s, către o extindere spațială din ce în ce mai pronunțată şi mai „îngustă" după direcția perpendiculară pe axa z odată cu creşterea lui l.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

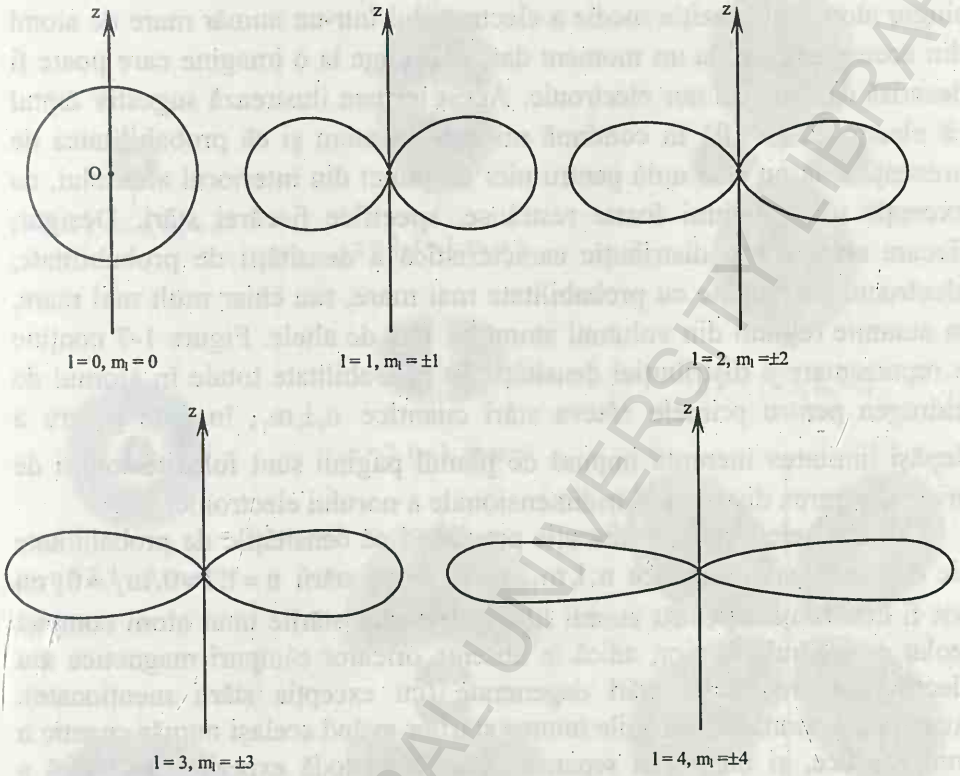


Figura 1-6 Distribuția unghiulară a densității de probabilitate a orbitalilor $m_l = \pm 1$, pentru $l = 0, 1, 2, 3, 4$

Combinația celor două tipuri de distribuție, radială şi unghiulară, oferă imaginea de ansamblu a prezenței electronului în atom pentru o stare orbitală definită prin numerele cuantice n, l şi m_l. Comportamentul tridimensional al densității de probabilitate totale $\left|\psi_{n\,l\,m_l}\right|^2$ este determinat numai de produsul dintre mărimea $R^2_{nl}(r)$ şi mărimea $\left|\Theta_{l\,m_l}(\theta)\right|^2$, aceasta din urmă jucând rolul de factor modulator, dependent de direcție, al distribuției radiale.

Distribuția densității de probabilitate a electronului în atom este întâlnită şi sub denumirea de „nor electronic". Într-adevăr, dacă se

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

consideră media, în timp, a poziției electronului față de nucleu într-un singur atom, sau poziția medie a electronului într-un număr mare de atomi din aceeași specie, la un moment dat, se ajunge la o imagine care poate fi descrisă ca fiind un nor electronic. Acest termen ilustrează sugestiv faptul că electronul se află în continuă mișcare în atom și că probabilitatea de prezență a sa nu este nulă pentru nici un punct din interiorul atomului, cu excepția unor regiuni foarte restrânse, specifice fiecărei stări. Desigur, fiecare stare are o distribuție caracteristică a densității de probabilitate, electronul găsindu-se cu probabilitate mai mare, sau chiar mult mai mare, în anumite regiuni din volumul atomului față de altele. Figura 1-7 conține o reprezentare a distribuției densității de probabilitate totale în atomul de hidrogen pentru primele câteva stări cuantice n, l, m_l, în care pentru a depăși limitarea inerentă impusă de planul paginii sunt folosite tonuri de gri în ilustrarea distribuției tridimensionale a norului electronic.

Să încheiem această discuție precizând că densitățile de probabilitate ale diferitelor stări cuantice n, l, m_l, cu excepția stării $n=1, l=0, m_l=0$, nu pot fi determinate pentru atomii *liberi*, deoarece stările unui atom complet izolat de mediul exterior, adică în absența oricăror câmpuri magnetice sau electrice externe, sunt stări degenerate (cu excepția stării menționate). Aceasta înseamnă că energiile tuturor stărilor având același număr cuantic n sunt identice, și nu pot fi separate printr-o metodă experimentală fără a modifica, în același timp, și densitatea de probabilitate.

Astfel, experimental, se poate măsura numai densitatea de probabilitate *medie* a unui ansamblu de atomi având aceeași energie, aceasta însemnând că atomii se găsesc în toate stările degenerate corespunzătoare acelei energii. Funcțiile care descriu densitatea de probabilitate, mediate și sumate în acest mod, conduc întotdeauna la o distribuție de probabilitate rezultantă cu simetrie sferică. Separarea stărilor degenerate ale unui atom nu se poate face decât în prezența unui câmp extern. La plasarea atomului într-un câmp electric sau magnetic extern, simetria sferică este distrusă, iar direcția definită de câmpul aplicat devine unică, definind axa z a sistemului. De altfel, măsurători experimentale de acest tip pot fi utilizate pentru a determina direcția unui câmp extern care acționează asupra unui sistem atomic.

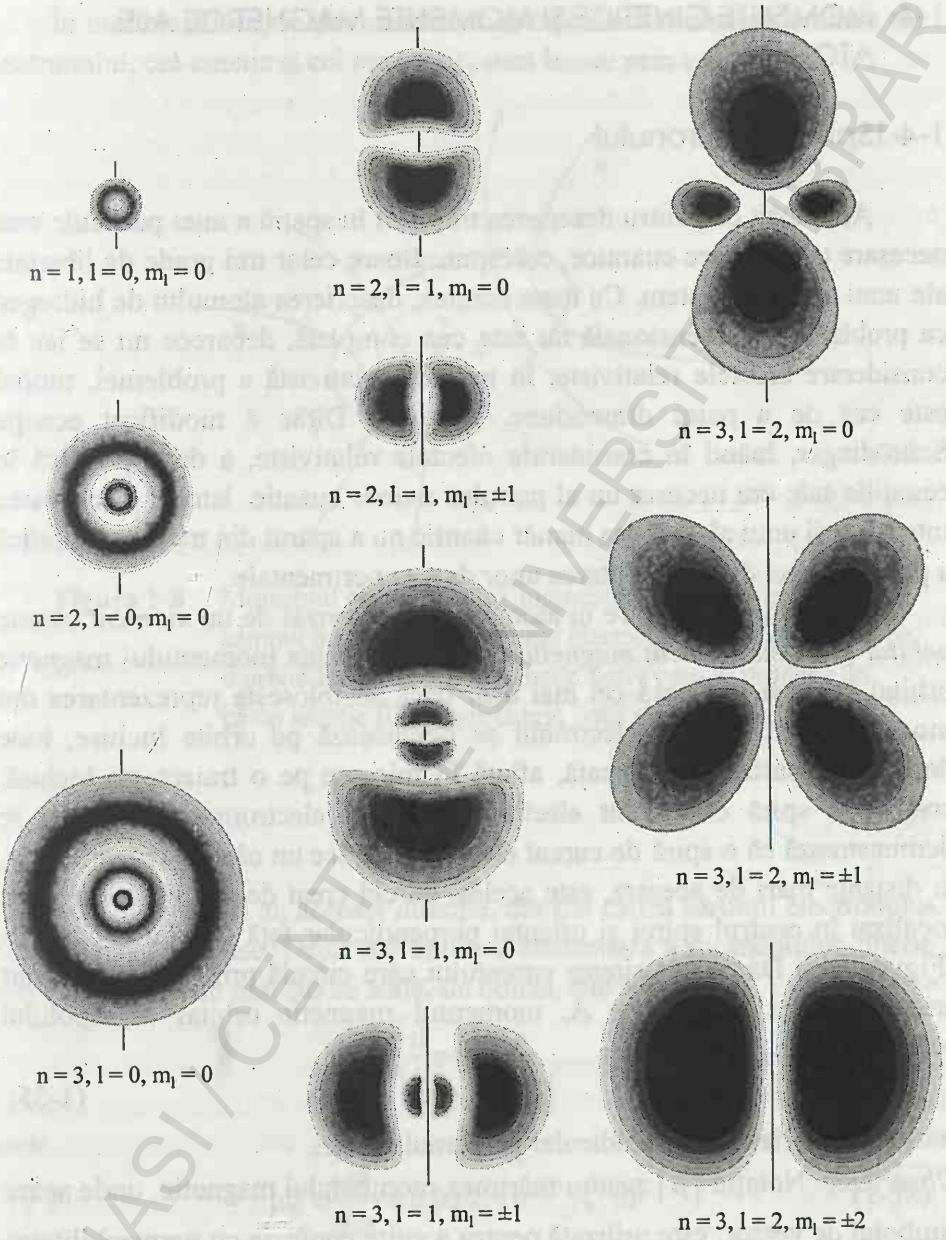


Figura 1-7 Reprezentare schematică a norului electronic asociat distribuției densității de probabilitate pentru primele câteva stări cuantice n, l, m_l ale atomului de hidrogen

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

1-4 MOMENTE CINETICE ŞI MOMENTE MAGNETICE ALE ATOMILOR

1-4-1 Spinul electronului

Am văzut că pentru descrierea mişcării în spaţiu a unei particule sunt necesare trei numere cuantice, corespunzătoare celor trei grade de libertate ale unui astfel de sistem. Cu toate acestea, descrierea atomului de hidrogen ca problemă tridimensională nu este cea completă, deoarece nu se iau în considerare efectele relativiste. În tratarea relativistă a problemei, timpul este cea de a patra dimensiune, iar când Dirac a modificat ecuaţia Schrödinger, luând în considerare efectele relativiste, a descoperit că în ecuaţiile sale era necesar un al patrulea număr cuantic. Istoric, necesitatea introducerii unui al patrulea număr cuantic nu a apărut din tratarea teoretică a problemei, ci din interpretarea unor date experimentale.

Electronul în mişcare în atom este caracterizat de un *moment cinetic orbital* şi de un *moment magnetic orbital*. Existenţa momentului magnetic orbital poate fi înţeleasă cel mai uşor dacă se foloseşte reprezentarea din modelul Bohr, în care electronul se deplasează pe orbite închise, bine definite. O particulă încărcată, aflată în mişcare pe o traiectorie închisă, creează o spiră de curent electric. În teoria electromagnetismului, se demonstrează că o spiră de curent electric produce un câmp magnetic care, la distanţe mari de aceasta, este acelaşi ca cel creat de un dipol magnetic localizat în centrul spirei şi orientat perpendicular faţă de planul acesteia (Figura 1-8). Dacă intensitatea curentului care circulă prin spiră este I, iar aria suprafeţei spirei este A, momentul magnetic orbital al dipolului echivalent este

$$|\vec{\mu}_l| = I \cdot A \qquad (1\text{-}55)$$

acesta fiind orientat perpendicular pe planul orbitei.

Observaţie: Notaţia $|\vec{\mu}|$ pentru mărimea momentului magnetic, unde apare simbolul de vector, este utilizată pentru a evita confuzia cu permeabilitatea magnetică, notată, de obicei, tot μ, şi pentru a evita scrierea „bold", în mod asemănător, cu modul în care s-a procedat pentru notaţia momentului cinetic.

În modelul Bohr, se demonstrează că cele două momente orbitale ale electronului, cel cinetic şi cel magnetic, sunt legate prin relaţia

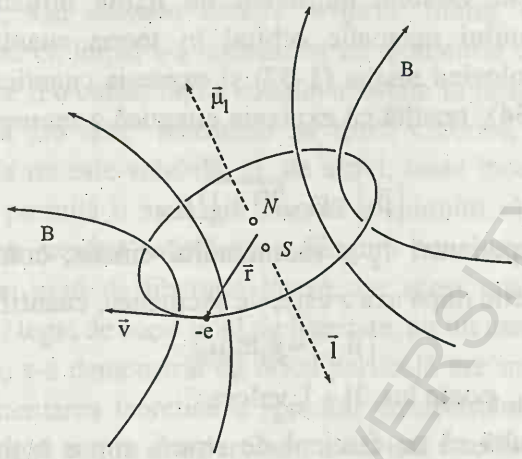


Figura 1-8 Momentul cinetic orbital, momentul magnetic orbital şi câmpul magnetic asociat unui electron care se deplasează pe o orbită Bohr, dipolul magnetic fictiv care ar produce un câmp identic fiind figurat prin polii săi magnetici *N*, *S*

$$\frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|} = \frac{e}{2m} \tag{1-56}$$

Cei doi vectori au aceeaşi direcţie, dar din cauza sarcinii electronului $-e$, au sensuri opuse. Deoarece unitatea elementară a momentului cinetic este $\hbar$, raportul de mai sus se scrie, de obicei, sub forma

$$\frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|} = g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \tag{1-57}$$

unde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0{,}927 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{A \cdot m^2} \tag{1-58}$$

este unitatea elementară de moment magnetic şi este numită *magnetonul Bohr*, iar

$$g_l = 1 \tag{1-59}$$

este factorul giromagnetic orbital.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate demonstra că relația dintre cele două momente orbitale (1-57) este independentă de forma orbitei, ceea ce conduce la ideea că această relație este valabilă indiferent de teoria utilizată. Într-adevăr, evaluarea momentului magnetic orbital în teoria cuantică conduce la același rezultat. Folosind relația (1-57) și expresia cuantică a momentului cinetic orbital (1-34), rezultă că expresia cuantică a momentului magnetic orbital este

$$|\vec{\mu}_l| = g_l \sqrt{l(l+1)}\,\mu_B \qquad (1\text{-}60)$$

Analog componentei l_z a momentului cinetic, componenta $\vec{\mu}_{lz}$ a momentului magnetic după axa z este, de asemenea, cuantificată

$$|\vec{\mu}_{lz}| = g_l m_l \mu_B \qquad (1\text{-}61)$$

ceea ce arată că $\vec{\mu}_{lz}$ poate lua $2l+1$ valori.

De aici, rezultă că un fascicul de atomi, supus acțiunii unui câmp magnetic neuniform, ar trebui să se descompună în $2l+1$ fascicule. Însă experimente în care a fost studiată deviația unor fascicule de atomi în câmp magnetic neuniform, au arătat că fasciculul se descompune în două componente, care deviază simetric, în sensuri opuse, față de direcția inițială a fasciculului. Acest comportament nu se putea datora momentului magnetic orbital al electronului, deoarece $2l+1$ este întotdeauna un număr impar. Nu se putea datora nici momentului magnetic al nucleului, deoarece un astfel de moment ar fi de ordinul $\frac{e\hbar}{2M}$, M fiind masa nucleului, iar nucleul are masa cu minimum trei ordine de mărime mai mare decât a electronului. Rezultatele experimentale nu puteau fi explicate decât dacă se admitea că electronul mai are un moment magnetic și, respectiv, unul cinetic, în afară de momentul orbital. Mai exact, este vorba de un moment pentru care componenta după axa z poate avea două valori, egale și de semne opuse. Aceasta indică existența unui al patrulea număr cuantic, egal cu $\frac{1}{2}$, deoarece $2\cdot\frac{1}{2}+1=2$. Au existat și alte date experimentale, de exemplu, existența dubleților de structură fină în spectrele atomilor, care au confirmat această ipoteză.

Datele experimentale au demonstrat aşadar că electronul are un moment magnetic intrinsec, notat $\vec{\mu}_s$, datorat existenței unui moment cinetic intrinsec, sau *moment cinetic propriu*, numit *spin*. Denumirea provine din faptul că inițial s-a considerat că momentul cinetic propriu al electronului poate fi o consecință a rotației acestuia în jurul axei proprii, iar în limba engleză „to spin" înseamnă „a roti". Ulterior, s-a constatat că această explicație nu este valabilă, şi, de altfel, toate încercările de a crea modele care să permită o analogie clasică a spinului electronului nu au condus la nici un rezultat satisfăcător. Singura concluzie corectă este că electronul are un grad de libertate intern, iar acest grad de libertate şi, respectiv, spinul, legat de acest grad de libertate, au un caracter cuantic.

Mai târziu, s-a demonstrat că orice particulă are un moment cinetic propriu. Fundamentarea teoretică a spinului electronului a fost făcută în teoria lui Dirac, însă pentru alte particule nu există o teorie completă, astfel încât este corect să considerăm că spinul este o proprietate intrinsecă a oricărei particule, iar valoarea sa se obține pe cale experimentală.

O particulă cuantică are *patru grade de libertate*, acestea fiind trei grade de libertate ale mişcării spațiale şi un grad de libertate corespunzător spinului. Acestor patru grade de libertate le corespund patru numere cuantice, trei numere cuantice orbitale (sau spațiale) şi un număr cuantic de spin.

Numărul cuantic de spin al electronului este

$$s = \frac{1}{2} \tag{1-62}$$

Cu ajutorul aparatului matematic al teoriei grupurilor, se demonstrează riguros că spinul electronului (momentul cinetic propriu) are aceleaşi proprietăți cuantice ca momentul cinetic orbital. Astfel, expresia momentului cinetic de spin $\vec{s}$ este analoagă celei a momentului cinetic orbital, adică

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar \tag{1-63}$$

Componenta momentului cinetic de spin după axa z este

$$|\vec{s}_z| = m_s \hbar \tag{1-64}$$

unde m_s este numărul cuantic magnetic de spin şi, conform regulii cunoscute $m_s = s, s-1 \ldots -s$, poate lua două valori

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \tag{1-65}$$

Momentul magnetic de spin este descris de relația

$$|\vec{\mu}_s| = g_s \sqrt{s(s+1)}\,\mu_B \tag{1-66}$$

iar componenta acestuia după axa z este

$$|\vec{\mu}_{sz}| = g_s m_s \mu_B \tag{1-67}$$

unde

$$g_s = 2 \tag{1-68}$$

este factorul giromagnetic de spin. Valoarea factorului giromagnetic de spin, diferită de cea a factorului giromagnetic orbital, a fost determinată prin măsurători experimentale. Acest fenomen, prin care $g_s = 2g_l$, este numit *anomalie giromagnetică a spinului.*

Rezultă, astfel, că se poate ajunge la o teorie corectă a atomului numai dacă se ține seama atât de momentul cinetic orbital, cât și de spinul electronului, a cărui existență rezultă riguros numai în cadrul teoriei cuantice relativiste a lui Dirac. Deși spinul, datorită faptului că nu are analogie în fizica clasică, poate părea o noțiune vagă, efectele sale sunt cât se poate de evidente, iar unele proprietăți ale particulelor cu spin pot fi obținute pe baza datelor experimentale și a conceptelor generale ale mecanicii cuantice nerelativiste. Probabil cea mai importantă consecință a spinului electronului este dublarea numărului de electroni care, conform principiului de excluziune, pot popula stările cuantice ale atomilor cu mai mulți electroni. Vom discuta acest lucru în Capitolul 2, unde vom vedea că stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni ar fi foarte afectate dacă electronul nu ar avea spin, ceea ce ar avea consecințe profunde asupra periodicității proprietăților atomilor și astfel asupra tot ceea ce înseamnă chimie și fizica stării solide.

1-4-2Interacțiunea spin-orbită

Datorită existenței celor două momente cinetice ale electronului, de spin și orbital, are loc așa-numita *interacțiune spin-orbită.* Este vorba, de fapt, de interacțiunea dintre momentul magnetic propriu și câmpul magnetic *intern* datorat mișcării orbitale. Aceasta este o interacțiune relativ

slabă, care este responsabilă, în parte, pentru *structura fină* a stărilor excitate ale atomului cu un singur electron. Interacțiunea spin-orbită are loc și în atomii cu mai mulți electroni, în acest caz, fiind mai puternică, deoarece câmpurile magnetice interne sunt foarte intense. Mai mult, un efect analog interacțiunii spin-orbită are loc și în nuclee, unde este atât de puternică încât determină periodicitatea proprietăților acestora.

Energia de interacțiune spin-orbită în atomul cu un electron poate fi exprimată prin

$$\Delta E_{ls} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \qquad (1\text{-}69)$$

unde $\vec{\mu}_s$ este momentul cinetic de spin, iar $\vec{B}$, inducția câmpului magnetic intern, expresia conținând produsul scalar al celor doi vectori.

În urma calculelor, se demonstrează că

$$\Delta E_{ls} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\vec{s}\cdot\vec{l} \qquad (1\text{-}70)$$

unde m este masa electronului, c viteza luminii, $V(r)$ potențialul (în expresie $\vec{F} = -\frac{dV(r)}{dr}\frac{\vec{r}}{r}$ este forța, iar $\frac{\vec{r}}{r}$ vectorul unitate în direcția radială, care determină direcția forței), iar $\vec{s}\cdot\vec{l}$ produsul scalar al vectorilor moment cinetic de spin și moment cinetic orbital.

Această formulă a fost dedusă prima dată în 1926, printr-un raționament care combină modelul Bohr, mecanica cuantică a lui Schrödinger și elemente de cinematică relativistă, fiind însă în perfect acord și cu rezultatele mecanicii cuantice relativiste a lui Dirac. Formula este la fel de importantă în teoria atomilor cu mai mulți electroni ca în cea a atomilor cu un singur electron.

Energia de interacțiune spin-orbită intervine ca un termen de corecție în expresia energiei stărilor staționare ale atomului, care se scrie

$$E = E_n + \Delta E_{ls} \qquad (1\text{-}71)$$

ceea ce arată că energia depinde și de alte numere cuantice în afară de n. În consecință, nivelurile energetice ale atomului, cu excepția nivelului fundamental, au structură de multiplet. Aceasta este numită *structură fină*.

O aplicație numerică simplă permite să se arate că, de exemplu, descompunerea nivelului $n=2, l=1$ al atomului de hidrogen, pentru care

$E_2 = -3{,}4\,eV$, este $\Delta E/E \sim 10^{-4}$, ceea ce justifică, într-adevăr, denumirea de *structură fină*. Ordinul de mărime este în acord cu datele experimentale, oferind astfel o explicație pentru structura fină a liniilor spectrale ale hidrogenului observată experimental. Aceeași aplicație numerică permite să se evalueze inducția câmpului magnetic intern care acționează asupra momentului magnetic de spin în atomul de hidrogen, acesta fiind de ordinul $1\,T$. Valoarea este comparabilă cu cea obținută într-un electromagnet care operează la limita magnetizației de saturație a miezului său din fier.

1-4-3Modelul vectorial al atomului cu un electron

Dacă nu ar exista interacțiunea spin-orbită, momentul cinetic orbital $\vec{l}$ și momentul cinetic de spin $\vec{s}$ al electronului ar fi independente. Dar deoarece există această interacțiune, există și un cuplaj între cele două momente cinetice. Acest cuplaj poate fi reprezentat sugestiv prin compunerea celor doi vectori, în modelul vectorial al atomului. Modelul vectorial nu este un model riguros, însă este foarte util și din această cauză unanim acceptat.

În formalismul utilizat în modelul vectorial, *se permite operarea cu vectorii cuantici ai momentelor electronului, la fel ca în cazul compunerii vectorilor clasici, cu condiția să se țină seama de cuantificarea valorilor acestor vectori și a valorilor componentelor acestora după axa z.*

Compunerea vectorială a momentelor cinetice ale electronului este reprezentată schematic în Figura 1-9.a. Se consideră, așadar, că momentele cinetice $\vec{l}$ și $\vec{s}$ dau prin compunere un moment cinetic rezultant

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \tag{1-72}$$

a cărui mărime se exprimă prin relația valabilă, în descrierea cuantică a momentelor cinetice, în câmpuri de forțe cu simetrie sferică

$$\left|\vec{j}\right| = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar \tag{1-73}$$

unde numărul cuantic j al momentului cinetic total este numit, de obicei, *număr cuantic intern.*

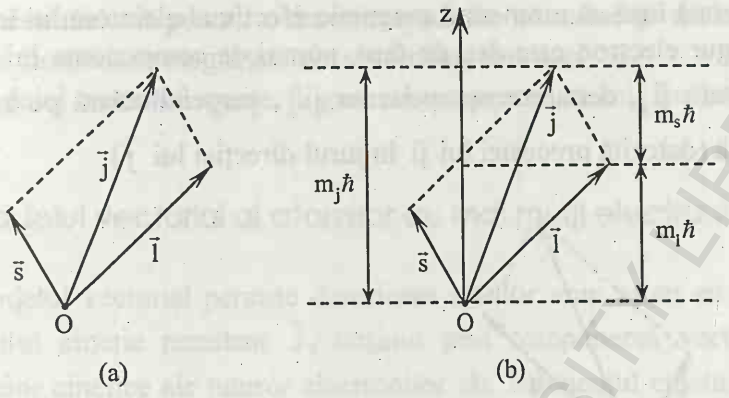


Figura 1-9 Compunerea momentelor cinetice ale electronului (a) şi a componentelor acestora după axa z (b)

Valorile lui j rezultă din condiția de cuantificare a componentelor momentelor cinetice după axa z (Figura 1-9.b), componenta după z a momentului cinetic rezultant fiind

$$\left|\vec{j}_z\right| = m_j\hbar \tag{1-74}$$

unde numărul cuantic magnetic intern m_j poate lua $2j+1$ valori

$$m_j = j, j-1 \ldots -j \tag{1-75}$$

Utilizând relația

$$\vec{j}_z = \vec{l}_z + \vec{s}_z \tag{1-76}$$

se demonstrează că pentru un electron

$$j = \left|l \pm s\right| \tag{1-77}$$

adică

$$j = \left|l \pm \frac{1}{2}\right| \tag{1-78}$$

Modelul vectorial complet cuprinde şi compunerea momentelor magnetice, aşa cum este ilustrată în Figura 1-10. Din cauza anomaliei giromagnetice a spinului, rezultanta momentelor magnetice orbital şi de spin

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \tag{1-79}$$

nu are aceeaşi direcție cu momentul cinetic rezultant $\vec{j}$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se arată însă că momentul magnetic efectiv al electronului în atomul cu un singur electron este dat, de fapt, numai de componenta lui $\vec{\mu}$ după axa z, notată $\vec{\mu}_j$, deoarece componenta $\vec{\mu}_\perp$, perpendiculară pe z, este în medie nulă (datorită precesiei lui $\vec{\mu}$ în jurul direcției lui $\vec{j}$).

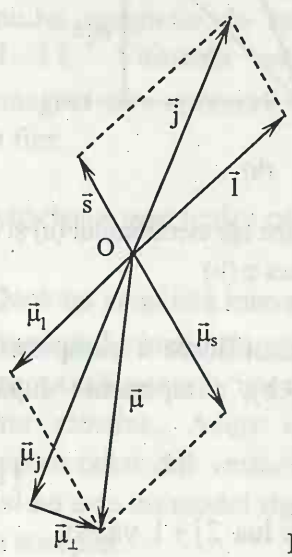


Figura 1-10 Modelul vectorial al atomului cu un electron

Momentul magnetic efectiv are expresia

$$\left|\vec{\mu}_j\right| = g_j\sqrt{j(j+1)}\,\mu_B \qquad (1\text{-}80)$$

unde g_j este factorul giromagnetic al momentului magnetic rezultant, numit şi factorul lui Landé

$$g_j = \frac{(g_s+g_l)\cdot j(j+1)+(g_s-g_l)\cdot s(s+1)-(g_s-g_l)\cdot l(l+1)}{2j(j+1)} \qquad (1\text{-}81)$$

Din (1-81), (1-59) şi (1-68) rezultă

$$g_j = 1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} \qquad (1\text{-}82)$$

Tot acest raționament, deşi are insuficiențe evidente, conduce la rezultate care se verifică în mod surprinzător de precis. Modelul vectorial are o importanță de principiu imensă, în primul rând, pentru spectroscopie.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Modelul este folosit pentru a descrie spectrele atomilor şi moleculelor, precum şi momentele magnetice ale sistemelor atomice.

Modelul vectorial poate fi generalizat pentru atomii cu mai mulţi electroni.

1-4-4Modelul vectorial al atomilor cu mai mulţi electroni

Modelul vectorial permite descrierea stărilor unui atom cu ajutorul momentului cinetic rezultant $\vec{J}$, obţinut prin compunerea vectorială a momentelor cinetice ale tuturor electronilor săi. Momentul cinetic total $\vec{J}$ al atomului este un parametru foarte util, datorită modului simplu în care poate fi descrisă mărimea sa şi cea a componentei sale după axa z, mai ales, în cazul atomilor multielectronici, pentru care momentele orbitale şi momentele de spin individuale, prezente în număr mare, au un comportament foarte complicat.

După cum rezultă din date spectroscopice, la cuplarea momentelor cinetice în atomii cu mai mulţi electroni, există două moduri de compunere. În atomii mai uşori se realizează aşa-numitul cuplaj (L,S) sau cuplaj Russel-Saunders. Acest cuplaj are loc prin compunerea tuturor momentelor cinetice de spin ale electronilor din atom şi, respectiv, a celor orbitale, obţinându-se un moment cinetic de spin rezultant $\vec{S}$ şi un moment cinetic orbital rezultant $\vec{L}$, care se compun apoi pentru a obţine momentul cinetic total $\vec{J}$ al atomului.

Observaţie: Momentele cinetice în mecanica cuantică se notează, de obicei, cu majusculă, iar numerele cuantice corespunzătoare cu literă mică, indiferent de sistemul atomic descris. Am ales însă aici să folosim notaţii cu literă mică în cazul atomului cu un singur electron, atât pentru momentele cinetice, cât şi pentru numerele cuantice, şi cu majusculă în cazul atomilor cu mai mulţi electroni, de asemenea, atât pentru momentele cinetice, cât şi pentru numerele cuantice, pentru a putea deosebi mai uşor cele două tipuri de sisteme în descrierea din modelul vectorial.

Formal, momentul cinetic orbital rezultant este rezultatul compunerii momentelor orbitale $\vec{l}_i$ ale tuturor celor Z electroni din atom

$$\vec{L}=\sum_{i=1}^{Z}\vec{l}_i \tag{1-83}$$

fiind descris prin relația valabilă într-un câmp cu simetrie sferică

$$\left|\vec{L}\right|=\sqrt{L(L+1)}\hbar \tag{1-84}$$

unde numărul cuantic L ia un ansamblu de valori în funcție de valorile numerelor cuantice l_i ale electronilor din acel atom. De exemplu, în cazul unui atom cu doi electroni, având numerele cuantice l_1 şi l_2, se arată că

$$L=l_1+l_2, l_1+l_2-1 \ldots \left|l_1-l_2\right| \tag{1-85}$$

Componenta momentului cinetic orbital rezultant după axa z este

$$\left|\vec{L}_z\right|=m_L\hbar \tag{1-86}$$

unde numărul cuantic m_L poate lua 2L+1 valori

$$m_L=L, L-1 \ldots -L \tag{1-87}$$

Momentul cinetic de spin rezultant $\vec{S}$ al electronilor se obține prin compunerea vectorială a tuturor momentelor de spin individuale $\vec{s}_i$

$$\vec{S}=\sum_{i=1}^{Z}\vec{s}_i \tag{1-88}$$

unde

$$\vec{s}_i=\sqrt{s(s+1)}\hbar \tag{1-89}$$

cu $s=\frac{1}{2}$ pentru fiecare electron. Momentul rezultant este cuantificat prin relația

$$\left|\vec{S}\right|=\sqrt{S(S+1)} \tag{1-90}$$

Numărul cuantic de spin S are valori care depind de numărul electronilor din sistem şi poate fi evaluat prin acelaşi raționament ca şi numărul cuantic L. De exemplu pentru un sistem de doi electroni S=1, 0, pentru un sistem de trei electroni $S=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ etc.

Componenta după axa z a momentului cinetic de spin este

$$\left|\vec{S}_z\right|=m_S\hbar \tag{1-91}$$

unde numărul cuantic m_S poate lua 2S+1 valori

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$m_S = S, S-1 \ldots -S \tag{1-92}$$

Momentul cinetic total al atomului se obține prin compunerea momentului cinetic orbital rezultant şi a momentului cinetic de spin rezultant

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{1-93}$$

Mărimea momentului cinetic rezultant este

$$\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar \tag{1-94}$$

iar numărul cuantic J poate lua valorile

$$J = L+S, L+S-1 \ldots \left|L-S\right| \tag{1-95}$$

Asemănător cu celelalte momente cinetice, componenta după axa z a lui $\vec{J}$ este

$$\left|\vec{J}_z\right| = m_J \hbar \tag{1-96}$$

unde m_J poate lua $2J+1$ valori

$$m_J = J, J-1 \ldots -J \tag{1-97}$$

Celălalt tip de cuplaj, care se realizează, în special, la atomii mai grei, numit şi *cuplaj* (j,j), constă în cuplarea momentului cinetic de spin şi a momentului cinetic orbital, separat pentru fiecare electron, obținându-se un moment cinetic total $\vec{j}$, după care aceste momente cinetice individuale se cuplează pentru a obține momentul cinetic total al întregului atom. Cuplajul se descrie formal

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^{Z} \vec{j}_i \tag{1-98}$$

unde

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \tag{1-99}$$

este momentul cinetic total al electronului i. În (1-98), sumarea se face pentru toți cei Z electroni din atom. Mărimea momentului total al atomului este descrisă de aceeaşi relație (1-94).

Fiind vorba de o compunere vectorială, momentul rezultant, atât în primul tip de cuplaj, cât şi în cel de al doilea, depinde de mărimea vectorilor care se compun şi de orientările lor reciproce.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate arăta că pentru păturile complete ale atomilor cu mai mulți electroni, despre care vom vorbi în Capitolul 2, are loc compensarea reciprocă a tuturor momentelor cinetice individuale, ceea ce înseamnă $J=0$, astfel încât la stabilirea momentului cinetic rezultant și deci a stărilor electronice ale atomului se iau în considerare numai electronii din afara păturilor complete.

Stările electronice ale atomilor pot fi clasificate după valorile momentului cinetic orbital rezultant $\vec{L}$. $\vec{L}$ este un parametru care definește starea cuantică, deoarece forța care acționează asupra electronilor într-un atom este o forță centrală, iar momentul cinetic orbital $\vec{L}$ se conservă. În formalismul matematic al mecanicii cuantice, $\hat{L}^2$ comută cu $\hat{H}$, unde $\hat{L}$ este operatorul moment cinetic, deoarece $\hat{H}$ nu depinde de coordonatele unghiulare θ, φ, iar funcțiile proprii ale hamiltonianului sunt funcții proprii și pentru $\hat{L}^2$.

Notația spectroscopică pentru stările electronice ale atomului este

$$^{2S+1}[L]_J \qquad (1\text{-}100)$$

unde $[L]$ este un simbol cu majusculă din alfabetul latin, stabilit în analogie cu notația stărilor atomului cu un singur electron, ca în Tabelul 1-3, J este numărul cuantic al momentului cinetic total, iar $2S+1$ se numește *multiplicitate de spin*.

Notația (1-98) este generală și este folosită pentru atomi cu orice număr de electroni, fiind valabilă și pentru atomul cu un singur electron.

Tabel 1-3 Notații spectroscopice ale stărilor electronice ale atomului cu mai mulți electroni, în funcție de valorile numărului cuantic L

Atom	L	0	1	2	3	4	...
	Notație	S	P	D	F	G	...

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1-4-5Energia de interacţiune spin-orbită

Prin introducerea momentului cinetic total $\bar{J}$ şi a numărului cuantic J asociat acestuia, se poate demonstra că expresia corecţiei de structură fină datorate interacţiunii spin-orbită (1-70) devine

$$\Delta E = \frac{h^2}{4m^2c^2}\left[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)\right]\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr} \qquad (1\text{-}101)$$

De fapt, este corect să se evalueze valoarea medie a acestei energii, deoarece acesta este parametrul care se poate măsura experimental, adică

$$\overline{\Delta E} = \frac{h^2}{4m^2c^2}\left[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)\right]\overline{\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}} \qquad (1\text{-}102)$$

unde valoarea medie $\overline{\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}}$ se calculează folosind densitatea de probabilitate, mai exact densitatea de probabilitate radială $\frac{dP_{nl}(r)}{dr} = R_{nl}^2(r)r^2$ a stării descrise.

Este important să precizăm aici că interacţiunea spin-orbită nu este singurul factor care conduce la introducerea unui termen de corecţie în expresia energiei totale a atomului. Într-o analiză riguroasă trebuie luate în considerare şi efectele relativiste, deşi în cele mai multe cazuri acestea sunt mult mai reduse faţă de cele datorate interacţiunii spin-orbită. O analiză completă a celor două tipuri de efecte, spin-orbită şi relativiste, se poate face numai cu ajutorul teoriei lui Dirac. O analiză mai simplă, care conduce la rezultate aproape complete, cu excepţia stărilor $l=0$, poate fi făcută însă cu ajutorul ecuaţiei Schrödinger, prin calculul separat al celor două tipuri de corecţii. În general, efectele relativiste sunt semnificative numai pentru hidrogen, pentru care descompunerea de structură fină a nivelurilor energetice este de ordinul $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ în ambele tipuri de efecte, precum şi pentru alţi câţiva atomi cu număr atomic Z foarte mic. Pentru atomi tipici, având valori ale lui Z medii sau mari, corecţia relativistă, în cazul nivelurilor implicate în emisia spectrelor optice, nu depăşeşte 10^{-4} din energia unui nivel. În schimb, corecţia datorată

interacțiunii spin-orbită crește foarte rapid cu creșterea numărului atomic Z, astfel încât, de obicei, este singura luată în considerare.

Rezultatele obținute în teoria lui Dirac, la tratarea relativistă a problemei nivelurilor energetice ale atomului cu un singur electron, arată că energia totală este

$$E=-\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n^2}\left[1+\frac{Z^2\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right)\right] \qquad (1\text{-}103)$$

unde $\mu=mM/(m+M)$ este masa redusă (m este masa electronului, iar M masa nucleului), Z este numărul atomic, iar

$$\alpha=\frac{e^2}{2\varepsilon_0hc}\cong\frac{1}{137} \qquad (1\text{-}104)$$

este constanta de structură fină.

Observație: În (1-103) apare j, nu J, deoarece este vorba despre atomul cu un singur electron.

Corecția de structură fină în energie

$$\Delta E=\frac{mZ^4e^4\alpha^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^3}\left(\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right) \qquad (1\text{-}105)$$

care demonstrează structura de multiplet a nivelurilor energetice, permite, împreună cu regulile de selecție, explicarea structurii fine a liniilor spectrale din spectrele atomilor.

Încheiem acest capitol, cu precizarea că atomul de hidrogen este singurul sistem atomic ale cărui proprietăți, pot fi explicate *exact*, în totalitate, cu ajutorul teoriei cuantice. Pentru orice alți atomi, sau orice alte sisteme atomice, în general, nu se pot obține decât rezultate parțiale, așa cum vom vedea în capitolele următoare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 2

ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

2-1 INTRODUCERE

În comparație cu atomii cu un singur electron, atomii cu mai mulți electroni constituie sisteme complexe, datorită numărului mare de interacțiuni care au loc între particule. Un atom cu mai mulți electroni este format dintr-un nucleu de sarcină +Ze, în câmpul căruia se găsesc Z electroni, fiecare având sarcina -e. Fiecare electron din atom se deplasează sub influența forței de atracție electrostatică exercitate de nucleu și a forțelor de respingere electrostatică exercitate de către ceilalți (Z-1) electroni, precum și sub acțiunea altor forțe de interacțiune, mai slabe, în care sunt implicate, în principal, momentele magnetice ale celor Z+1 constituenți ai unui atom având numărul atomic Z. Exemple de interacțiuni mai slabe într-un atom complex sunt: interacțiunea dintre momentele magnetice orbitale și de spin ale electronilor (interacțiunea spin-orbită), interacțiunea dintre momentele magnetice proprii ale electronilor (interacțiunea spin-spin), interacțiunea dintre momentele magnetice orbitale și de spin ale electronilor cu momentul magnetic propriu al nucleului, interacțiunea dintre momentul electric de cuadrupol al nucleului cu câmpul electric creat de sarcina electronilor etc.

Tratarea riguroasă a unui astfel de sistem este foarte complicată. Acest studiu poate fi mult simplificat prin introducerea unor metode aproximative, care folosesc ca punct de plecare teoria atomilor cu un singur electron, singurele sisteme pentru care se găsesc rezultatele exacte ale problemei în descrierea cuantică ondulatorie propusă de Schrödinger, și utilizând faptul că diferitele tipuri de interacțiuni dintr-un atom sunt caracterizate de intensități diferite. Astfel, se selectează inițial doar interacțiunile electrostatice, care sunt cele mai puternice, urmând să se selecteze apoi, în pași succesivi ai aproximației, și alte interacțiuni mai slabe, după cum se dorește rafinarea rezultatelor obținute. Nu se poate lucra decât cu un număr mic de interacțiuni, unul sau două tipuri, la un

moment dat, iar calculele necesită aparatură cu putere de procesare foarte mare. Deşi această metodă este una aproximativă, permite obţinerea unor rezultate foarte precise.

2-2 SISTEME DE PARTICULE IDENTICE

2-2-1 Indiscernabilitatea particulelor identice

Înainte de a începe studiul atomilor cu mai mulţi electroni, este necesar să discutăm un subiect important al mecanicii cuantice, care nu intervine în teoria atomilor cu un singur electron, şi anume problema descrierii corecte, din punct de vedere cuantic, a unui sistem care conţine două sau mai multe *particule identice*, cum sunt, de exemplu, electronii.

O particulă este definită prin proprietăţile sale intrinseci, care în descrierea cuantică sunt masa, sarcina electrică şi spinul (momentul cinetic propriu). *Particulele care au aceleaşi proprietăţi intrinseci, adică aceeaşi masă, aceeaşi sarcină electrică şi acelaşi spin sunt particule identice.*

Această discuţie nu are nici o analogie în fizica clasică, fiind vorba despre un efect pur cuantic. Mai mult, acesta este unul din subiectele unde apar unele dintre cele mai pregnante diferenţe dintre mecanica clasică şi mecanica cuantică.

Putem ilustra natura problemei folosind un exemplu. Să considerăm o incintă în care se găsesc doi electroni (Figura 2-1). Aceştia se deplasează în volumul incintei, se ciocnesc cu pereţii, eventual, se pot ciocni şi între ei. În descrierea clasică a sistemului, electronii se deplasează pe traiectorii precis definite, astfel încât aceştia ar putea fi observaţi şi identificaţi în mod separat, păstrându-şi individualitatea, chiar dacă sunt identici. Îi numerotăm, de exemplu, cu 1 şi 2, aceştia putând fi individualizaţi în continuare, pe parcursul deplasării în incintă, ca electronul 1 şi electronul 2, tocmai pentru că am definit precis parametri cum sunt coordonatele de poziţie, viteza etc.

În mecanica cuantică, acest lucru nu este posibil. Principiul de nedeterminare ne arată că noţiuni ca *traiectoria* şi *viteza* nu mai au sens fizic. Un electron nu efectuează o mişcare pe o traiectorie bine definită, pe care să poată fi urmărit şi identificat în permanenţă. Proprietăţile

electronilor sunt descrise cu ajutorul funcției de undă, care ne spune numai cu ce probabilitate se găseşte electronul respectiv într-o anumită regiune din spațiu la un moment dat. Atunci când cei doi electroni se găsesc în aceeaşi regiune din spațiu, nu pot fi deosebiți unul de celălalt prin nici un fel de măsurătoare fizică şi nu se poate şti precis cine este „1" şi cine este „2". Formal, acest lucru poate fi reprezentat prin suprapunerea funcțiilor de undă, şi astfel a densităților de probabilitate, în spațiul în care se găsesc ambii electroni, astfel încât nu putem şti care funcție de undă este asociată cărui electron. Spunem că cei doi electroni sunt *indiscernabili*.

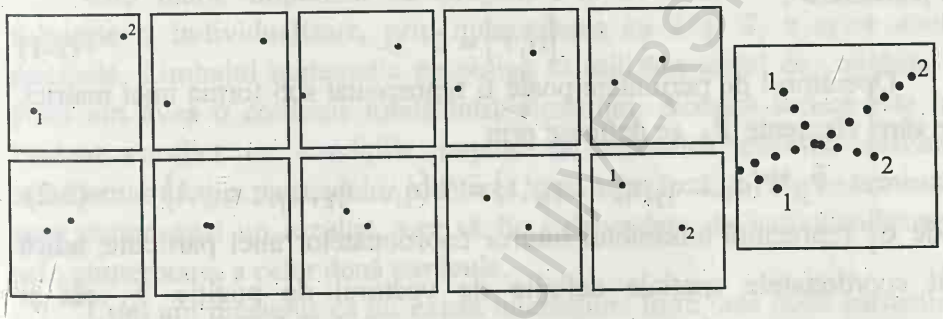


Figura 2-1 a) Secvență de zece cadre ale unui film care urmăreşte doi electroni ce se deplasează într-o incintă, în acord cu legile fizicii clasice, b) Imaginea mărită a superpoziției celor zece cadre, ce formează imaginea traiectoriilor celor doi electroni

De aici, rezultă distincția fundamentală între descrierile clasică şi cuantică ale unui sistem care conține particule identice. O tratare cuantică a unui astfel de sistem trebuie făcută corect, astfel încât *indiscernabilitatea particulelor identice* să fie luată în considerare în mod explicit. În acest sens, cea mai generală formulare a *principiului indiscernabilității particulelor identice*, valabil în astfel de sisteme, este următoarea: *rezultatele obținute din calcule cuantice în sisteme de particule identice şi care sunt verificabile experimental nu trebuie să depindă de o identificare (individualizare, de exemplu, prin numerotare) a acestor particule.*

Sistemele atomice cuantice sunt descrise prin funcții de undă, care sunt funcțiile proprii obținute prin rezolvarea ecuației Schrödinger cu condițiile la limită date. De aici, rezultă o altă formă de enunț, mai exactă,

pentru principiul indiscernabilității particulelor identice: *funcțiile de undă care descriu un sistem de particule identice trebuie scrise matematic, astfel încât orice mărime măsurabilă (determinabilă experimental) sau orice rezultat verificabil experimental, calculate folosind aceste funcții de undă, să nu depindă de individualizarea particulelor.* Matematic, această condiție înseamnă că expresiile mărimilor măsurabile sau rezultatelor verificabile experimental nu trebuie să se modifice la permutarea ciclică a coordonatelor particulelor identice, deoarece se demonstrează că hamiltonianul $\hat{H}$ al unui sistem de particule identice comută cu operatorul de permutare $\hat{P}$

$$\left[\hat{H},\hat{P}\right]=0 \qquad (2\text{-}1)$$

Operatorul de permutare poate fi reprezentat sub forma unei matrici, ale cărei elemente $\hat{P}_{jk}$ se definesc prin

$$\hat{P}_{jk}\Psi\left(q_1,\ldots q_j,q_k,\ldots q_N,t\right)=\Psi\left(q_1,\ldots q_k,q_j,\ldots q_N,t\right) \qquad (2\text{-}2)$$

unde q_j reprezintă ansamblul tuturor coordonatelor unei particule, adică atât coordonatele spațiale definite de vectorul de poziție $\vec{r}_j$, cât și coordonata de spin. $\hat{P}_{jk}$ permută coordonatele particulelor j și k.

Proprietatea descrisă de (2-1) conduce la consecințe importante, care nu au analogie clasică, deoarece indiscernabilitatea însăși este pur cuantică.

2-2-2Ecuația Schrödinger pentru un sistem de două particule identice

Să considerăm în continuare cele două particule identice aflate într-o incintă (un volum determinat din spațiu). Acestea pot fi, de exemplu, doi electroni, doi protoni, două particule α, doi atomi He etc. Pentru simplificare, să considerăm că interacțiunile dintre particule sunt neglijabile (particulele se pot ciocni cu pereții, dar nu se ciocnesc între ele), ceea ce nu restrânge generalitatea problemei.

Ecuația Schrödinger independentă de timp (ecuația stărilor staționare) pentru un sistem de două particule este

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\psi_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\psi_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)+V_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)\psi_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=E\psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right) \qquad (2\text{-}3)$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde m este masa fiecărei particule (identice),
$\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ sunt vectorii de poziţie ai particulei 1, respectiv 2,
Δ_1, Δ_2 sunt operatorii Laplace pentru particula 1, respectiv 2, în mişcare (expresiile sunt funcţie de sistemul de coordonate adecvat ales pentru descrierea sistemului),
$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ reprezintă funcţia de undă totală a întregului sistem,
$V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ energia potenţială a întregului sistem,
E energia totală a întregului sistem.

Este foarte important să atragem atenţia că în ecuaţia (2-3) se foloseşte o individualizare, prin numerotarea cu 1 şi 2, a celor două particule. Limbajul matematic ne obligă să utilizăm astfel de „etichete", altfel am avea o confuzie totală între simboluri. Această scriere este în evident conflict cu condiţiile impuse de mecanica cuantică privind indiscernabilitatea particulelor identice. Vom arăta însă în cele ce urmează cum putem găsi un rezultat care să fie independent de individualizarea, prin numerotare, a celor două particule.

Cum am presupus că nu există interacţiuni între cele două particule, înseamnă că acestea se mişcă independent una de cealaltă. Un astfel de sistem se numeşte *sistem de particule independente*. În acest caz, energia potenţială a sistemului format din cele două particule va fi suma energiilor potenţiale ale fiecărei particule în interacţiune cu pereţii incintei. Fiecare energie potenţială va depinde numai de coordonatele unei singure particule, şi cum particulele sunt identice, cele două energii potenţiale au aceeaşi formă. Astfel

$$V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) \qquad (2\text{-}4)$$

Atunci ecuaţia (2-3) se separă în două ecuaţii independente, având aceeaşi formă, şi anume

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (2\text{-}5)$$

Aceasta este ecuaţia Schrödinger independentă de timp pentru o singură particulă.

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

În urma separării variabilelor, funcția de undă care descrie întregul sistem se scrie ca produs al două funcții de undă care descriu fiecare o singură particulă, găsite ca soluții ale ecuației (2-5)

$$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \qquad (2\text{-}6)$$

iar energia totală a întregului sistem este suma energiilor totale corespunzătoare celor două particule descrise independent prin ecuații Schrödinger pentru o singură particulă.

Fiecare dintre funcțiile de undă totale care descriu o particulă conține în expresia sa patru numere cuantice, corespunzătoare celor *patru grade de libertate ale unui sistem cuantic*: trei numere cuantice corespunzătoare celor trei grade de libertate ale mișcării spațiale (sau orbitale) și un număr cuantic care specifică orientarea spinului particulei. Vom conveni să utilizăm notații prescurtate, cu un singur simbol, de exemplu α, β, γ etc., pentru a desemna setul de patru numere cuantice, necesare pentru a descrie complet starea cuantică a unei particule.

Vom nota atunci funcțiile de undă, de exemplu, pentru particula 1

$$\psi_\alpha(\vec{r}_1)$$

Putem prescurta notația și mai mult scriind

$$\psi_\alpha(1)$$

prin aceasta înțelegând că particula 1 se găsește în starea cuantică (spațială și de spin) α. Numeric, $\psi_\alpha(1)$ este o funcție având forma matematică de tipul ψ_α, evaluată în punctul de coordonate date de vectorul de poziție $\vec{r}_1$ (pentru particula 1).

Similar, o funcție de undă care să indice că particula 2 se găsește în starea spațială și de spin β se scrie

$$\psi_\beta(2)$$

Să subliniem aici că partea funcției de undă care descrie spinul unei particule nu rezultă din rezolvarea ecuației Schrödinger.

Să considerăm că avem sistemul de două particule identice, în care una din particule se găsește în starea α, iar cealaltă, în starea β. Deoarece nu putem ști exact care dintre particule se află în starea α și care în starea β, putem propune două soluții care descriu sistemul la fel de corect.

Funcția de undă totală (a întregului sistem) pentru cazul când particula 1 se află în starea α, iar particula 2 în starea β, se scrie

BCU AIS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\psi_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \qquad (2\text{-}7)$$

O funcţie proprie pentru situaţia când particula 1 este în starea β, iar particula 2 în starea α permută doar simbolurile cuantice

$$\psi_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \qquad (2\text{-}8)$$

Cele două funcţii sunt funcţii de undă exacte, găsite prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger. Ambele corespund aceleiaşi valori a energiei totale

$$E=E_\alpha+E_\beta \qquad (2\text{-}9)$$

unde E_α şi E_β reprezintă energia totală a unei particule aflată în starea cuantică α, respectiv, β.

Funcţiile de undă nu sunt mărimi măsurabile experimental, dar sunt utilizate pentru a calcula mărimi măsurabile care caracterizează un sistem atomic. Să vedem cum depinde densitatea de probabilitate, care este chiar mărimea care dă sensul fizic al funcţiei de undă, de individualizarea celor două particule prin numerotarea cu 1 şi 2.

Densitatea de probabilitate calculată pentru funcţia de undă din relaţia (2-7) este

$$|\psi_T|^2=\psi_T^*\psi_T=\psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \qquad (2\text{-}10)$$

iar pentru funcţia de undă dată de (2-8) este

$$|\psi_T|^2=\psi_T^*\psi_T=\psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \qquad (2\text{-}11)$$

Cele două particule fiind indiscernabile, ar trebui să putem schimba „etichetele" între ele (permutăm coordonatele celor două particule), fără a modifica o mărime măsurabilă cum este densitatea de probabilitate. Să facem, de exemplu, această permutare în ecuaţia (2-10)

$$\psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\xrightarrow[2\to1]{1\to2}\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta^*(1)\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) \qquad (2\text{-}12)$$

Se observă că expresia obţinută prin permutare nu este aceeaşi cu expresia iniţială. De exemplu, primul termen care apare în expresia din stânga este $\psi_\alpha^*(1)$, adică funcţia de undă ψ_α^* calculată în punctul de coordonate $\vec{r}_1$, în timp ce primul termen din dreapta este ψ_α^* calculată în punctul de coordonate $\vec{r}_2$. Aceasta înseamnă că permutarea celor particule conduce la modificarea densităţii de probabilitate. Se poate arăta că acelaşi lucru este valabil şi pentru relaţia (2-11).

Rezultă că funcțiile de undă date de (2-7) şi (2-8), deşi sunt funcții proprii exacte, nu satisfac condițiile care permit descrierea corectă, din punct de vedere cuantic, a unui sistem de particule identice. Cu toate acestea este posibil să construim o funcție de undă care să satisfacă şi ecuația Schrödinger (2-3) şi să nu modifice nici densitatea de probabilitate la permutarea particulelor identice, aşa cum vom arăta în paragraful următor.

2-2-3Funcții de undă simetrice şi antisimetrice

O funcție de undă care să satisfacă şi ecuația Schrödinger (2-3) şi să nu modifice nici densitatea de probabilitate la permutarea particulelor identice se poate construi sub forma unei combinații liniare a celor două funcții proprii exacte (2-7) şi (2-8), sub forma

$$\psi = C_1\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + C_2\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \qquad (2\text{-}13)$$

Valorile coeficienților C_1 şi C_2 din expresie rezultă din condiția de normare a funcției construite, ținându-se cont că funcțiile exacte $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ şi $\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ sunt funcții normate. Calculele conduc la două soluții

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \qquad (2\text{-}14)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \qquad (2\text{-}15)$$

Trebuie notat că cele două funcții de undă (2-14) şi (2-15) nu sunt funcții de undă exacte, dar satisfac ecuația Schrödinger. Acestea descriu sistemul de două particule identice, una aflată în starea α şi cealaltă în starea β, şi corespund aceleiaşi energii totale a întregului sistem (2-9), $E = E_\alpha + E_\beta$, ca şi soluțiile exacte (2-7) şi (2-8).

Stările descrise de aceste două funcții de undă sunt stări degenerate, deoarece există două funcții proprii corespunzătoare unei singure valori proprii. Această degenerare este numită *degenerare de schimb*, deoarece se datorează permutării sau schimbului celor două particule identice (în limba engleză „exchange degeneracy").

Este uşor de calculat densitatea de probabilitate corespunzătoare funcţiilor de undă ψ_S şi ψ_A şi de arătat apoi, în ambele cazuri, că expresia nu se modifică prin permutarea celor două particule identice.

Acest lucru se verifică plecând de la funcţiile ψ_S şi ψ_A

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)+\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \xrightarrow[2\to1]{1\to2} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)+\psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)\right]=\psi_S \tag{2-16}$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)-\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \xrightarrow[2\to1]{1\to2} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)-\psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)\right]=-\psi_A \tag{2-17}$$

Funcţia ψ_S nu se modifică la permutarea particulelor identice şi se numeşte *funcţie simetrică*. Funcţia ψ_A îşi modifică *numai* semnul la permutarea particulelor identice şi se numeşte *funcţie antisimetrică*.

De aici, rezultă că densitatea de probabilitate nu se modifică la permutarea particulelor identice

$$\psi_S^* \psi_S \xrightarrow[2\to1]{1\to2} \psi_S^* \psi_S \tag{2-18}$$

$$\psi_A^* \psi_A \xrightarrow[2\to1]{1\to2} (-1)^2 \psi_A^* \psi_A = \psi_A^* \psi_A \tag{2-19}$$

Observaţie: Schimbarea de semn în cazul funcţiei antisimetrice nu vine în contradicţie cu condiţiile impuse, deoarece funcţia de undă propriu-zisă nu poate fi determinată experimental.

Se poate arăta că nu numai densitatea de probabilitate, ci orice mărime măsurabilă care se obţine folosind funcţiile de undă ψ_S şi ψ_A nu se modifică la permutarea celor două particule identice. Chiar dacă indicii 1 şi 2 apar în expresia funcţiilor proprii care descriu întregul sistem, ψ_S şi ψ_A, această identificare nu vine în contradicţie cu indiscernabilitatea celor două particule identice, deoarece oricare dintre mărimile măsurabile (care pot fi determinate experimental), care se calculează folosind funcţiile de

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

undă, este independentă de individualizarea particulelor prin atribuirea indicilor 1 şi 2.

Funcţiile proprii deduse aici au fost obţinute în ipoteza că avem numai două particule identice şi că putem neglija interacţiunile dintre ele. În cazul când sistemul conţine mai mult de două particule identice şi dacă se iau în considerare şi interacţiunile dintre ele, funcţiile de undă totale vor avea forme diferite. Dar acestea pot fi utilizate, de asemenea, pentru a construi combinaţii liniare cu simetrie bine definită, adică simetrice sau antisimetrice, deoarece *sistemele cuantice care conţin particule identice pot fi descrise corect numai prin funcţii de undă cu simetrie definită în raport cu permutarea particulelor identice, adică funcţii simetrice sau antisimetrice.*

Această condiţie poate fi demonstrată simplu plecând de la relaţia (2-2). Operatorul de permutare $\hat{P}_{jk}$ permută coordonatele particulelor identice j şi k. Dacă se aplică încă o dată operatorul permutare $\hat{P}_{jk}$ în relaţia (2-2), se revine la starea iniţială, încât

$$\hat{P}_{jk}^2 = 1 \qquad (2\text{-}20)$$

de unde rezultă

$$\hat{P}_{jk} = \pm 1 \qquad (2\text{-}21)$$

ceea ce înseamnă

$$\Psi(q_1, \ldots q_j, q_k, \ldots q_N, t) = \pm \Psi(q_1, \ldots q_k, q_j, \ldots q_N, t) \qquad (2\text{-}22)$$

adică prin permutarea coordonatelor a două particule identice, funcţiile de undă fie rămân nemodificate, fie îşi modifică numai semnul.

2-3 PRINCIPIUL DE EXCLUZIUNE

În urma unui studiu asupra datelor experimentale privind energiile nivelurilor energetice ale atomilor, Pauli a formulat, în 1925, faimosul *principiu de excluziune* care îi poartă numele, fiind cunoscut ca principiul de excluziune al lui Pauli. Prima formulare, numită şi *regula slabă* (în limba engleză „weaker condition") este următoarea: *într-un atom cu mai mulţi electroni nu poate exista mai mult de un singur electron într-o stare cuantică dată.*

Pauli a stabilit ulterior, din analiza unor date experimentale suplimentare, că principiul de excluziune nu este specific atomilor, ci reprezintă o proprietate specifică a electronilor din atom. *Principiul de excluziune operează în orice sistem care conţine electroni.*

Să revenim acum la sistemul de două particule identice analizat în paragraful precedent şi să considerăm funcţia de undă antisimetrică ψ_A, pentru cazul când ambele particule s-ar găsi în aceeaşi stare cuantică (aceeaşi stare spaţială şi aceeaşi stare de spin). Formal avem $\alpha \equiv \beta$, de unde

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(1) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(1)] = 0 \qquad (2\text{-}23)$$

Funcţia de undă devine identic egală cu zero, ceea ce înseamnă că o astfel de stare nu se poate realiza. Cele două particule descrise printr-o funcţie de undă antisimetrică nu se pot găsi în aceeaşi stare cuantică (nu pot fi caracterizate de acelaşi ansamblu de numere cuantice).

Se poate demonstra că, în general, funcţiile de undă antisimetrice care descriu sisteme de particule identice au acelaşi comportament, indiferent de numărul particulelor şi de natura interacţiunilor din sistem, adică devin identic egale cu zero dacă *oricare* două dintre particule se găsesc în aceeaşi stare cuantică. Cu alte cuvinte, funcţiile de undă antisimetrice au proprietăţi care sunt în concordanţă cu prima formulare a principiului de excluziune.

Rezultă de aici o a doua formulare pentru principiul de excluziune, numită şi *regula tare* (în limba engleză „stronger condition"): *un sistem cu mai mulţi electroni este descris printr-o funcţie de undă totală antisimetrică.*

Condiţia enunţată în a doua formulare a principiului de excluziune este mai puternică decât prima, deoarece ea satisface primul enunţ şi, în plus, satisface şi condiţiile care rezultă din indiscernabilitatea particulelor identice privind forma funcţiilor de undă care trebuie să aibă simetrie definită.

Regula tare este folosită în calcule de mecanică cuantică riguroase, pentru obţinerea de rezultate exacte, dar regula slabă, mult mai uşor de utilizat, este preferată pentru calcule aproximative. Vom vedea o aplicaţie directă în acest sens la studiul general al atomilor cu mai mulţi electroni,

unde vom compara rezultatele obținute, folosind cele două formulări ale principiului de excluziune.

La fel ca pentru electroni, pot fi determinate experimental proprietățile de simetrie şi ale altor tipuri de particule. Se găseşte astfel că sistemele de protoni sau neutroni sunt, de asemenea, descrise prin funcții de undă totale antisimetrice, după cum sistemele de fotoni sau atomi de heliu sunt descrise prin funcții de undă totale simetrice.

Proprietăților de simetrie ale particulelor le sunt asociate o serie de fenomene fizice foarte importante. Unul dintre cele mai spectaculoase exemple este comportamentul de „superfluid" al heliului lichid la temperaturi apropiate de zero absolut.

În Tabelul 2-1, sunt enumerate câteva tipuri de particule, proprietățile lor de simetrie şi valoarea numărului cuantic s care defineşte mărimea momentului cinetic propriu (de spin). De asemenea, se specifică şi împărțirea particulelor în cele două categorii: fermioni (sisteme descrise folosind distribuția Fermi) şi bosoni (distribuția Bose). Elemente suplimentare legate de distribuțiile cuantice sunt prezentate în Anexa 1.

Se observă că există o legătură între simetria unei particule, prin aceasta înțelegând simetria funcțiilor de undă *totale* care descriu sistemele de astfel de particule, şi spinul acesteia. Toate sistemele formate din particule cu spin semiîntreg, cum este, de exemplu, electronul, sunt descrise de funcții de undă totale antisimetrice, în timp ce sistemele formate din particule cu spin întreg sunt descrise de funcții de undă totale simetrice.

Această corelație a fost studiată de Pauli şi alți fizicieni, utilizând forme foarte sofisticate ale mecanicii cuantice. S-a reuşit o elucidare, dar numai într-o oarecare măsură, a acestei proprietăți. La nivelul nostru de cunoaştere a materiei, este mult mai potrivit să considerăm că simetria este o proprietate intrinsecă a unei particule, prin însăşi natura sa, aşa cum sunt masa, sarcina electrică şi spinul, toate obținându-se prin măsurători experimentale. O excepție de la această definiție o constituie „particulele compuse" (stabile!), cum sunt, de exemplu, atomii de heliu în stare fundamentală, pentru care simetria poate fi aflată din sumarea simetriilor particulelor constituente (de exemplu, dacă o particulă compusă are un număr par de constituenți antisimetrici, aceasta este simetrică).

Tabel 2-1 Proprietăţile de simetrie ale unor particule

Particula	Simetria	Spinul (s)	Categoria
Electron	Antisimetrică	1/2	Fermion
Pozitron	"	1/2	"
Proton	"	1/2	"
Neutron	"	1/2	"
Mezon μ	"	1/2	"
Particula α	Simetrică	0	Boson
Atom He (în stare fundamentală)	"	0	"
Mezon π	"	0	"
Foton	"	1	"
Deuteron	"	1	"

2-4 ATOMUL CU DOI ELECTRONI

2-4-1 Funcţia de undă totală a unui sistem de doi electroni

Să considerăm o pereche de electroni într-un sistem pentru care putem neglija orice interacţiune (din categoria celor cunoscute, de exemplu, interacţiuni coulombiene) între cele două particule. În acord cu principiul de excluziune, funcţia de undă totală a sistemului este antisimetrică.

Funcţia de undă totală depinde însă atât de variabilele spaţiale (sau orbitale) ale celor doi electroni, cât şi de variabila de spin a acestora, deoarece simbolurile de tip α, β, γ... se referă la setul complet de patru numere cuantice, trei numere cuantice asociate mişcării particulei în spaţiul tridimensional şi un număr cuantic de spin. Pentru discuţia care urmează, vom rescrie această funcţie de undă, astfel încât variabilele spaţiale şi

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY CENTRAL LIBRARY

variabila de spin să intervină separat. Aproximația se folosește curent, deoarece pentru multe sisteme, cuplajul spin-orbită este slab. Aceasta înseamnă formal

$$[\text{funcția totală}]_A = [\text{funcția orbitală}]\cdot[\text{funcția de spin}]$$

adică

$$\Psi_A = \psi \cdot \varphi \tag{2-24}$$

unde Ψ_A este funcția de undă totală antisimetrică, ψ funcția de undă orbitală (sau spațială), iar φ funcția de undă de spin.

Observație: Simbolul funcției de undă totale este înlocuit în (2-20) cu „psi" majusculă, deși acest simbol este utilizat, în general, în mecanica cuantică pentru funcția de undă care conține și dependența de timp. Această modificare permite evitarea abuzului de notație pentru funcția de undă orbitală. Recomandăm atenție la urmărirea notațiilor pentru a evita confuziile între diferitele tipuri de funcții de undă.

Funcția de undă orbitală și funcția de undă de spin, caracterizează un sistem de particule identice, de aceea trebuie să îndeplinească condiții de simetrie definită, adică să fie simetrice sau antisimetrice în raport cu permutarea particulelor identice. Atunci funcția de undă totală antisimetrică poate fi obținută în două moduri, prin combinarea unei funcții de undă orbitală și a unei funcții de undă de spin cu simetrie în opoziție

$$\Psi_A = \psi_S \cdot \varphi_A \qquad \Psi_A = \psi_A \cdot \varphi_S \tag{2-25}$$

expresii în care indicii S și A înseamnă „simetrică" și, respectiv, „antisimetrică".

Observație: O funcție de undă totală simetrică, în cazul unui sistem de bosoni, poate fi obținută, de asemenea, în două moduri, dar prin combinarea unei funcții de undă orbitală și a unei funcții de undă de spin cu aceeași simetrie.

În acest caz, pentru definirea completă a stării sistemului, trebuie găsite funcțiile orbitale și de spin având simetria cerută de relațiile (2-25).

Pentru funcțiile de undă orbitale, putem face un raționament analog celui din paragraful 2-2-3, fiind simplu de arătat că funcțiile de undă orbitale simetrică, respectiv, antisimetrică, sunt de forma

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \qquad (2\text{-}26)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \qquad (2\text{-}27)$$

unde $\psi_a(1)\psi_b(2)$ şi $\psi_b(1)\psi_a(2)$ sunt funcţii normate, iar simbolurile a şi b se referă numai la cele trei numere cuantice ale mişcării spaţiale, notaţia fiind în corelaţie cu simbolurile precedente α, β... care se referă la setul complet de patru numere cuantice. Desigur, există o mare varietate de forme pentru ψ_a şi ψ_b, în funcţie de sistemul descris.

Caracterul simetric sau antisimetric al funcţiei de undă de spin trebuie tratat separat, într-o manieră diferită. Principala diferenţă provine din faptul că variabila de spin (asociată spinului particulei) nu este o variabilă continuă, aşa cum sunt coordonatele spaţiale. Această variabilă poate lua numai valori discrete, de aceea, pentru expresia funcţiei de undă de spin nu se pot utiliza funcţii continue, ca pentru funcţia de undă orbitală $\psi(\vec{r})$. Pentru expresiile matematice ale funcţiilor de undă de spin, se utilizează adesea reprezentarea matriceală. Pentru sistemul simplu descris aici putem face, în schimb, un raţionament simplu, după cum urmează.

2-4-2 Funcţia de undă de spin a unui sistem de doi electroni

Spinul unui electron poate avea doar două orientări faţă de o axă z selectată, deoarece componenta spinului după axa z poate avea numai valorile $\pm\frac{1}{2}\hbar$. În cazul unui sistem de doi electroni care nu interacţionează, fiecare electron având două orientări posibile ale spinului, rezultă patru stări de spin posibile. Cum patru este un număr mic, putem reprezenta exact cele patru funcţii de undă de spin. Să notăm cu φ_+ şi φ_- funcţia de undă de spin a electronului pentru starea în care componenta spinului după axa z este $\frac{1}{2}\hbar$, respectiv, $-\frac{1}{2}\hbar$. Sistemul de doi electroni este descris atunci prin funcţiile de spin

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\varphi = \begin{cases} \varphi_+(1)\,\varphi_+(2) \\ \varphi_+(1)\,\varphi_-(2) \\ \varphi_-(1)\,\varphi_+(2) \\ \varphi_-(1)\,\varphi_-(2) \end{cases} \qquad (2\text{-}28)$$

unde cei doi electroni sunt identificați prin numerotarea cu 1 şi 2, la fel ca în paragraful 2-2.

Se observă că prima şi ultima funcție din expresia (2-28) au simetrie definită, sunt funcții simetrice (nu se modifică la permutarea celor doi electroni), în schimb celelalte două funcții nu au simetrie definită (nu sunt nici simetrice, nici antisimetrice). Acestea pot fi folosite în schimb pentru a construi alte două funcții de undă având simetrie definită, prin metoda cunoscută a combinațiilor liniare, rezultând

$$\varphi_S = \begin{cases} \varphi_+(1)\varphi_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_+(1)\varphi_-(2)+\varphi_+(1)\varphi_+(2)] \\ \varphi_-(1)\varphi_-(2) \end{cases} \qquad (2\text{-}29)$$

$$\varphi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_+(1)\varphi_-(2)-\varphi_-(1)\varphi_+(2)] \qquad (2\text{-}30)$$

Simetria funcțiilor de mai sus este evidentă prin permutarea indicilor 1 şi 2.

Cele trei funcții de spin simetrice descriu aşa-numitele stări de triplet, iar funcția de spin antisimetrică descrie stări de singlet. Toate cele patru funcții de undă de spin sunt funcții normate.

O interpretare fizică a stărilor de spin singlet şi triplet ale sistemului de doi electroni se obține prin evaluarea, pentru fiecare dintre stări, a momentului cinetic de spin rezultant $\vec{S}$ şi a componentei spinului după axa z, S_z, folosind modelul vectorial. Compunerea momentelor de spin $\vec{s}_1$ şi $\vec{s}_2$ ale celor doi electroni este prezentată în Figura 2-2.

Momentul de spin rezultant se obține din $\vec{S}=\vec{s}_1+\vec{s}_2$ şi are mărimea $\left|\vec{S}\right|=\sqrt{S(S+1)}\hbar$, unde S este numărul cuantic de spin rezultant. Componenta momentului de spin după axa z este $\left|\vec{S}_z\right|=m_S\hbar$, unde numărul cuantic magnetic de spin poate lua 2S+1 valori, m_S = S, S-1... -S.

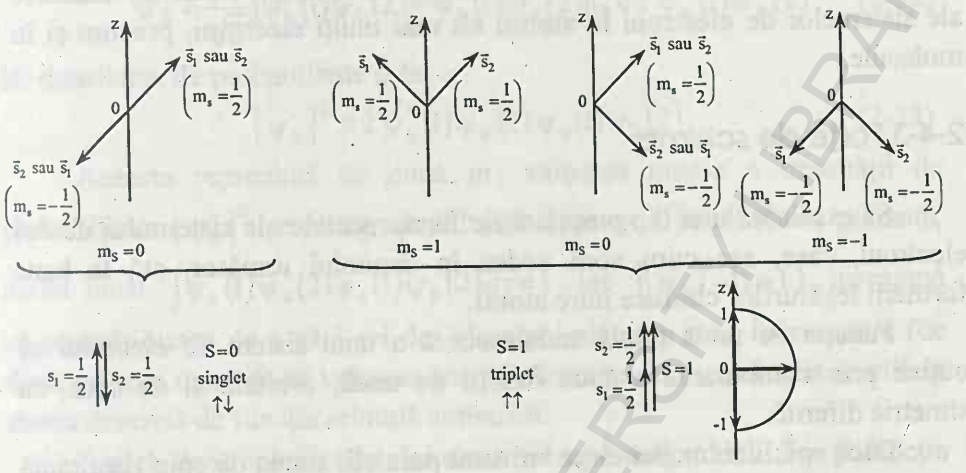


Figura 2-2 Diagrama compunerii vectoriale a momentelor de spin şi regulile de determinare a numerelor cuantice rezultante pentru un sistem de doi electroni

Se observă din figură că în starea descrisă de funcţia antisimetrică φ_A numărul cuantic magnetic de spin rezultant $m_S=0$, de unde rezultă numărul cuantic de spin rezultant $S=0$, iar starea este singlet (multiplicitatea de spin este $2S+1=1$). Pentru starea descrisă de funcţia simetrică φ_S, cele trei valori, $m_S=1,0,-1$, arată că $S=1$, iar starea este triplet (multiplicitate de spin 3). Starea cu $S=1$ este starea în care electronii au componente ale spinilor paralele, în timp ce starea cu $S=0$ este cea în care toate componentele spinilor sunt antiparalele.

În scrierea şi terminologia curentă, se utilizează simbolurile (notate şi pe Figura 2-2)

↑↑ *sistem de doi electroni cu spini paraleli* – este starea triplet, simetrică, $S=1$ (se subînţelege că nu este vorba de momente cinetice $\vec{s}_1$ şi $\vec{s}_2$ paralele, ci de componente ale acestora paralele, după cum se vede din Figura 2-2),

↑↓ *sistem de doi electroni cu spini antiparaleli* – este starea singlet, antisimetrică, $S=0$.

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Simbolurile de mai sus sunt utilizate la descrierea stărilor cuantice ale sistemelor de electroni în atomii cu mai mulţi electroni, precum şi în molecule.

2-4-3 Forţe de schimb

Să explicăm una din proprietăţile fundamentale ale sistemului de doi electroni, care, aşa cum vom vedea în capitolul următor, stă la baza formării legăturilor chimice între atomi.

Funcţia de undă totală antisimetrică a unui sistem de electroni se obţine prin combinarea a două funcţii de undă, orbitală şi de spin, cu simetrie diferită.

Dacă spinii celor doi electroni sunt paraleli, starea de spin rezultantă este una din stările triplet simetrice, $\uparrow\uparrow$, iar funcţia de undă orbitală trebuie să fie antisimetrică, ψ_A, pentru a îndeplini condiţia ca funcţia de undă totală să fie antisimetrică.

Să ne imaginăm că cei doi electroni se apropie foarte mult unul de celălalt, încât coordonatele lor (variabilele spaţiale) ajung aproape să coincidă. Formal, avem $\vec{r}_1 \cong \vec{r}_2$, de unde rezultă $\psi_a(1) \cong \psi_a(2)$ şi $\psi_b(1) \cong \psi_b(2)$. De aici, avem $\psi_a(1)\psi_b(2) \cong \psi_b(1)\psi_a(2)$. Rezultă că

$$\psi_A \cong 0 \qquad (2\text{-}31)$$

adică densitatea de probabilitate $|\psi_A|^2$ devine foarte mică atunci când cei doi electroni aflaţi în starea de spin triplet se apropie foarte mult unul de celălalt. Înseamnă că este foarte puţin probabil să găsim cei doi electroni apropiaţi spaţial, iar probabilitatea scade pe măsură ce electronii se apropie. Electronii aflaţi în starea de spin triplet se comportă ca şi cum s-ar respinge. Aceasta nu are nici o legătură cu forţa de respingere coulombiană, deoarece am presupus de la începutul descrierii sistemului că nu există nici un fel de interacţiune între electroni. Respingerea nu poate fi legată decât de proprietăţile funcţiei de undă orbitale antisimetrice.

Funcţiile de undă orbitale simetrice au proprietatea inversă. Dacă sistemul de doi electroni se află în starea de spin singlet antisimetrică $\uparrow\downarrow$, este descris de o funcţie orbitală simetrică, iar dacă electronii au coordonate aproape identice, atunci din (2-26) avem

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \cong \sqrt{2}\,\psi_a(1)\psi_b(2) \qquad (2\text{-}32)$$

iar densitatea de probabilitate este

$$|\psi_S|^2 \cong 2\psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\psi_a(1)\psi_b(2) \qquad (2\text{-}33)$$

Aceasta reprezintă de două ori valoarea medie a densităţii de probabilitate $|\psi_S|^2$ pe întreg spaţiul (deoarece $\psi_a(1)\psi_b(2)$ este normată, astfel încât $\int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\psi_a(1)\psi_b(2)d\tau = 1$, iar $\int |\psi_S|^2 d\tau = 1$). Înseamnă că probabilitatea de a găsi cei doi electroni alăturaţi este foarte mare (de două ori mai mare decât valoarea medie), în cazul în care aceştia se află în starea descrisă de funcţia orbitală simetrică.

Astfel, dacă spinii celor doi electroni sunt antiparaleli $\uparrow\downarrow$ şi funcţia de spin este singlet antisimetrică, funcţia orbitală trebuie să fie simetrică, iar electronii se comportă ca şi cum s-ar atrage (există o probabilitate foarte mare de a-i găsi foarte aproape unul de altul).

Cerinţa, impusă de descrierea corectă din punct de vedere cuantic a sistemului, de a avea o funcţie de undă totală antisimetrică la permutarea particulelor identice, conduce la un cuplaj între spin şi variabilele spaţiale. Particulele se comportă ca şi cum s-ar afla sub influenţa unei forţe al cărei sens depinde de orientarea relativă a spinilor. Aceasta se numeşte *forţă de schimb*. Este vorba despre un efect pur cuantic, care nu are nici o analogie cu fizica clasică.

O reprezentare a acestei proprietăţi poate fi făcută ca în Figura 2-3.

Forţele de schimb nu se vor manifesta între doi electroni care sunt constrânşi să fie întotdeauna separaţi spaţial, de exemplu, cei doi electroni din doi atomi de hidrogen separaţi la distanţă mare unul de celălalt. De fapt nici una dintre condiţiile impuse de indiscernabilitatea particulelor identice nu trebuie luată în considerare pentru o pereche de particule identice care sunt suficient de îndepărtate spaţial, astfel încât funcţiile lor de undă să nu se suprapună, deoarece astfel de particule pot fi individualizate prin măsurători experimentale. Forţele de schimb vor acţiona între doi electroni ai aceluiaşi atom, sau doi neutroni sau doi protoni ai aceluiaşi nucleu. Un exemplu va fi prezentat în paragraful următor pentru atomul de heliu.

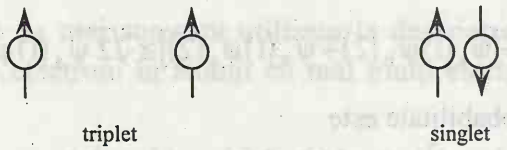


Figura 2-3 Reprezentare schematică a tendinței de așezare relativă în spațiu a doi electroni datorită forței de schimb

2-4-4 Atomul de He

Atomul de heliu (Z = 2) este cel mai simplu atom cu mai mulți electroni, constituit dintr-un nucleu și doi electroni. Atomul He este aplicația directă a paragrafelor precedente în care au fost descrise detaliat proprietățile sistemului de doi electroni. Alte sisteme de același tip sunt ionul negativ de hidrogen H^- (Z = 1), ionul pozitiv de litiu Li^+ (Z = 3) ș.a.

Să vedem la ce rezultate conduce modelul descris în cazul atomului de heliu.

În Figura 2-4 se reprezintă constituenții unui atom cu doi electroni și coordonatele acestora. Electronii sunt notați cu indicii 1 și 2. $\vec{r}_1$ și $\vec{r}_2$ sunt vectorii de poziție ai electronului 1, respectiv 2, față de nucleul de sarcină +Ze, iar $\vec{r}_{12}$ este vectorul de poziție al electronului 2 față de electronul 1. Această reprezentare permite descrierea mișcării relative a particulelor din sistem, în urma separării mișcării centrului de masă. Mai exact, vom descrie mișcarea electronilor din atom față de nucleu, deoarece nucleul, având masă foarte mare în comparație cu electronii, este considerat fix.

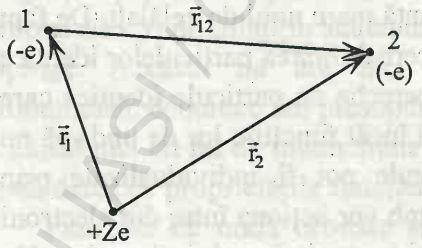


Figura 2-4 Reprezentare schematică a constituenților unui atom cu doi electroni și a coordonatelor acestora

Pentru descrierea interacţiunilor din sistem ne limităm numai la interacţiunile electrostatice, mult mai puternice decât alte categorii de interacţiuni (spin-orbită, spin-spin ş.a.).

Ecuaţia Schrödinger pentru partea orbitală a funcţiei de undă care descrie atomul cu doi electroni este

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E\,\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{2-34}$$

unde primii doi termeni, care conţin operatorii Laplace, sunt operatorii energie cinetică ai celor doi electroni (nu avem termen de energie cinetică pentru nucleul considerat fix). Termenii de energie potenţială descriu

$-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}$ atracţia electrostatică dintre nucleu şi electronul 1

$-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}$ atracţia electrostatică dintre nucleu şi electronul 2

$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$ respingerea electrostatică dintre cei doi electroni

$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ este funcţia de undă orbitală, care depinde de coordonatele celor doi electroni faţă de nucleu, desemnate prin vectorii de poziţie $\vec{r}_1$ şi $\vec{r}_2$, iar E energia totală.

Ecuaţia (2-34) poate fi scrisă şi sub forma

$$\left(\hat{H}_1+\hat{H}_2+\hat{H}_{12}\right)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E\,\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{2-35}$$

unde s-au folosit notaţiile

$$\hat{H}_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}$$

$$\hat{H}_2=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \tag{2-36}$$

$$\hat{H}_{12}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Se observă că $\hat{H}_1$ şi $\hat{H}_2$ reprezintă hamiltonianul electronului 1, respectiv, 2, aflaţi în mişcare în câmpul coulombian creat de nucleu, iar

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

operatorul $\hat{H}_{12}$ reprezintă potențialul datorat interacțiunii coulombiene dintre electroni.

O ecuație de forma (2-34) nu poate fi rezolvată exact, din cauza termenului care descrie respingerea electrostatică dintre cei doi electroni și care depinde de coordonatele ambilor electroni. Din această cauză se aplică metode aproximative. Vom prezenta primii pași de aproximație pentru acest sistem.

În aproximația de ordin 0 se consideră că potențialul respingerii electrostatice dintre cei doi electroni este neglijabil în comparație cu potențialul datorat interacțiunii cu nucleul. Formal

$$\int \psi^* \hat{H}_{12} \psi \, d\tau << \int \psi^* \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2\right) \psi \, d\tau \qquad (2\text{-}37)$$

Deoarece neglijează interacțiunea dintre electroni, aproximația de ordin 0 se mai numește și aproximația electronilor independenți. Ecuația (2-35) se reduce la

$$\left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2\right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \, \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \qquad (2\text{-}38)$$

care permite o separare de variabile (de fapt se aplică regula generală enunțată în paragraful 2-2, conform căreia ecuația se poate rezolva prin separarea variabilelor dacă funcția care descrie energia potențială V_T se descompune într-o sumă de termeni care depind fiecare de coordonatele unei singure particule).

Ecuația (2-38) se descompune în două ecuații identice, de forma ecuației Schrödinger pentru atomii cu un singur electron

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \, r} \right) \psi(\vec{r}) = E \, \psi(\vec{r}) \qquad (2\text{-}39)$$

Sistemul devine echivalent, în urma neglijării interacțiunilor dintre electroni, cu un sistem compus din doi atomi (ioni) hidrogenoizi, deoarece fiecare electron se mișcă independent în câmpul creat de un nucleu +Ze.

Ecuațiile de forma (2-39) se rezolvă exact, iar forma soluțiilor $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) = \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$, care depind de cele trei numere cuantice n, l și m_l, și proprietățile acestora sunt cele cunoscute de la atomii cu un singur electron. Stările staționare ale atomului cu un singur electron, în absența oricărei acțiuni exterioare, sunt stări degenerate. Valorile proprii ale

energiei depind numai de numărul cuantic principal n şi sunt date de formula

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} hcR = \frac{Z^2}{n^2} E_H \qquad (2\text{-}40)$$

unde $E_H = -13{,}6\,eV$ este energia atomului de hidrogen în stare fundamentală.

Conform discuţiei din paragraful 2-2, în urma separării variabilelor, funcţiile de undă orbitale totale ale sistemului de doi electroni sunt produsul a două funcţii de undă care descriu fiecare un singur electron, soluţii ale ecuaţiilor (2-39)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) \qquad (2\text{-}41)$$

Funcţiile de undă orbitale totale cu simetrie definită, ψ_S şi ψ_A, se construiesc apoi prin combinaţii liniare ale funcţiilor (2-41), conform relaţiilor de forma (2-14) şi, respectiv, (2-15), adică

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) + \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_2)\right]$$

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) - \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_2)\right] \qquad (2\text{-}42)$$

Energia totală a întregului sistem este suma energiilor totale ale celor doi electroni independenţi, aflaţi în starea n_1, respectiv, n_2, adică

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} = Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) E_H \qquad (2\text{-}43)$$

O aplicaţie numerică simplă permite calcularea energiilor stării fundamentale şi a primei stări excitate a atomului de heliu în aproximaţia de ordin 0, folosind relaţia (2-43), iar rezultatele sunt ilustrate în partea stângă a Figurii 2-5. În partea dreaptă, sunt figurate primele câteva niveluri energetice ale atomului de heliu, aşa cum sunt obţinute experimental, prin măsurători spectroscopice asupra spectrului din domeniul vizibil al atomului. Se observă o puternică neconcordanţă între cele două reprezentări. Neglijarea interacţiunii dintre electroni conduce la erori mari, atât în ce priveşte valorile energiei diferitelor stări, care sunt mai mici decât cele determinate experimental, dar mai ales în ce priveşte numărul de

BCU ABC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

niveluri energetice. Aproximația particulelor identice este departe de situația reală în majoritatea sistemelor fizice.

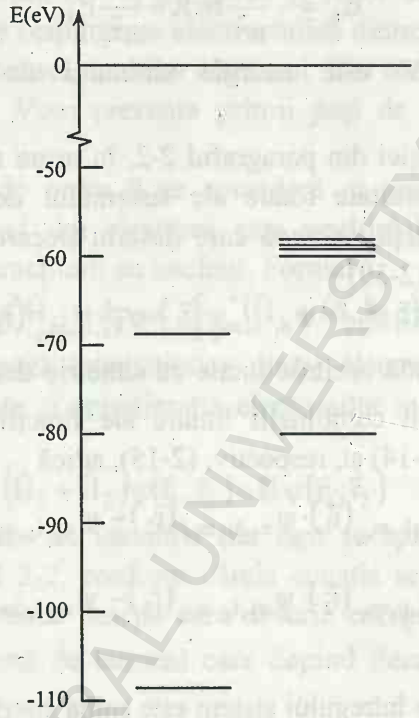


Figura 2-5 Diagrama energetică a atomului de heliu în aproximația de ordin zero (stânga) şi primele cinci niveluri energetice ale atomului de heliu, aşa cum rezultă din determinări experimentale (dreapta)

Rezultatele pot fi mult îmbunătățite utilizând aproximația de ordinul 1, care ia în considerare interacțiunea dintre electroni. Nu vom detalia aici calculele matematice. Metoda aplicată consideră că potențialul respingerii electrostatice dintre cei doi electroni este un potențial perturbator de ordinul 1. Se foloseşte calculul perturbațiilor stărilor degenerate pentru a calcula efectul acestei perturbații asupra sistemului inițial neperturbat. Conform teoriei perturbațiilor, energia totală este egală cu suma dintre energia sistemului neperturbat şi energia medie datorată perturbației

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E^{\text{aprox ordin 1}} = E^{\text{aprox ordin 0}} + \left\langle \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right\rangle \tag{2-44}$$

unde

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \int \psi^* \hat{H}_{12} \psi \, d\tau \tag{2-45}$$

descrie efectul perturbației datorate interacțiunii dintre electroni asupra sistemului neperturbat. Funcțiile de undă ψ sunt cele care descriu sistemul în aproximația de ordin 0, adică funcțiile orbitale simetrice ψ_S și antisimetrice ψ_A, de forma (2-42).

Aproximația de ordin 1 conduce, în urma calculelor, la expresia energiei totale

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} + C \pm K \tag{2-46}$$

unde

$$C = \iint \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \left| \psi_{n_1,l_1,m_{l_1}}(\vec{r}_1) \right|^2 \left| \psi_{n_2,l_2,m_{l_2}}(\vec{r}_2) \right|^2 d\tau_1 d\tau_2 \tag{2-47}$$

și

$$K = \iint \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \psi^*_{n_1,l_1,m_{l_1}}(\vec{r}_1) \psi_{n_2,l_2,m_{l_2}}(\vec{r}_1) \psi^*_{n_2,l_2,m_{l_2}}(\vec{r}_2) \psi_{n_1,l_1,m_{l_1}}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \tag{2-48}$$

În relația (2-46) $E_{n_1} + E_{n_2}$ este energia sistemului în aproximația de ordin 0 (sistem de electroni independenți), iar semnul $\pm$ rezultă din expresiile (2-42), în care funcțiile ψ_S și ψ_A au semnul + și, respectiv, -.

Termenul C, numit *energie electrostatică*, este corecția în energie datorată interacțiunii electrostatice propriu-zise dintre cei doi electroni. Cei doi electroni, aflați la distanța r_{12} unul de altul, au densitatea de sarcină

$$\rho_1 = e \left| \psi_{n_1,l_1,m_{l_1}}(\vec{r}_1) \right|^2 \tag{2-49}$$

și

$$\rho_2 = e \left| \psi_{n_2,l_2,m_{l_2}}(\vec{r}_2) \right|^2 \tag{2-50}$$

BCU IAȘI - FILIALA UNIVERSITY LIBRARY

Termenii $\rho_1 d\tau_1$ şi $\rho_2 d\tau_2$ reprezintă sarcina electrică din elementul de volum $d\tau_1$ şi, respectiv, $d\tau_2$, astfel încât $\frac{\rho_1 \rho_2}{4\pi\varepsilon_0} d\tau_1 d\tau_2$ este chiar energia interacţiunii coulombiene.

Termenul K descrie formal energia de interacţiune dintre două distribuţii de sarcină de densitate $e\psi_{n_1,l_1,m_{l_1}}(\vec{r}_1)\psi_{n_2,l_2,m_{l_2}}(\vec{r}_2)$ şi $e\psi_{n_2,l_2,m_{l_2}}(\vec{r}_1)\psi_{n_1,l_1,m_{l_1}}(\vec{r}_2)$, care rezultă în urma schimbului între stările n_1,l_1,m_{l_1} şi n_2,l_2,m_{l_2} ale celor doi electroni. Din acest motiv, K se numeşte *energie de schimb*, fiind corecţia în energie datorată interacţiunii de schimb dintre electroni. Reamintim că aceasta nu este o interacţiune în accepţiunea legilor fizicii clasice, ci un efect cuantic datorat indiscernabilităţii celor doi electroni aflaţi în aceeaşi regiune din spaţiu (ambii în câmpul aceluiaşi nucleu), care face să nu se poată cunoaşte cu precizie care dintre ei se găseşte în starea n_1,l_1,m_{l_1} şi care în starea n_2,l_2,m_{l_2}. În relaţia (2-48) putem considera că fiecare dintre electroni se găseşte „parţial" în starea n_1,l_1,m_{l_1} şi „parţial" în starea n_2,l_2,m_{l_2}.

Termenii de corecţie în expresia energiei conduc, pe de o parte, la creşterea valorilor energiei totale (energia electrostatică C este pozitivă), dar şi la descompunerea nivelurilor energetice, ceea ce măreşte numărul acestora. Reprezentarea schematică a acestor efecte este făcută în Figura 2-6, unde sunt luate în considerare succesiv.

Pentru descrierea completă a stărilor atomului, trebuie adăugate şi funcţiile de undă de spin, conform relaţiilor (2-25). Stările de spin pentru atomul de heliu sunt cele ale sistemului de doi electroni, discutate în paragraful 2-4-2. Starea de spin triplet φ_S este descrisă de funcţia orbitală antisimetrică ψ_A, iar starea de spin singlet φ_A este descrisă de funcţia orbitală simetrică ψ_S.

Raţionamentul care urmează foloseşte reprezentarea din Figura 2-6, precum şi elemente cunoscute cu privire la ridicarea degenerării stărilor staţionare, atunci când în sistem se adaugă interacţiuni suplimentare (a se vedea, de exemplu, structura fină sau efectul Zeeman), pentru a arăta cum

corecţiile în energie, adăugate succesiv, conduc la tabloul complet al primelor niveluri energetice ale atomului de heliu (Figura 2-7).

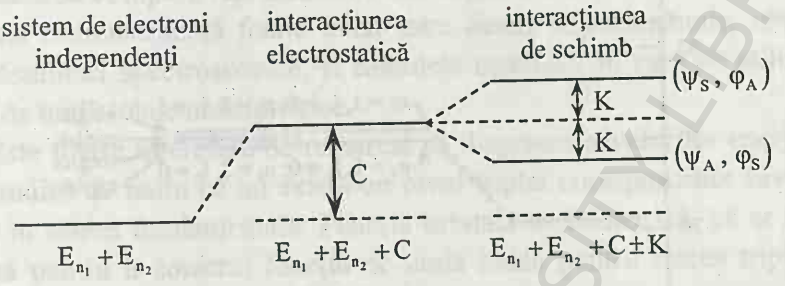


Figura 2-6 Reprezentare schematică a corecţiilor în energie, ale nivelurilor energetice ale atomului cu doi electroni, datorate interacţiunii dintre electroni

În partea stângă a Figurii 2-7, sunt reprezentate primele două niveluri energetice ale atomului de heliu în ipoteza neglijării interacţiunii coulombiene dintre electroni, ca şi în Figura 2-5. În centru, este reprezentat efectul produs de interacţiunea coulombiană dintre electroni, care conduce la creşterea energiei în atom. Cum energia acestei interacţiuni este cu semnul „+", nivelurile energetice vor fi „ridicate". Mai mult, deoarece interacţiunile suplimentare într-un sistem degenerat conduc la ridicarea degenerării, nivelul superior este scindat în două subniveluri corespunzătoare celor două valori posibile ale numărului cuantic l pentru n = 2. Cei doi electroni sunt separaţi, în medie, la distanţă oarecum mai mare în starea pentru care unul din ei are n = 1, l = 0 şi celălalt n = 2, l = 0, decât atunci când unul are n = 1, l = 0 şi celălalt n = 2, l = 1. Acest lucru poate fi intuit din forma distribuţiei radiale a densităţii de probabilitate pentru atomii hidrogenoizi. Deoarece energia asociată interacţiunii coulombiene dintre electroni este invers proporţională cu distanţa dintre ei, energia sistemului creşte cu o cantitate mai mică pentru primul set de numere cuantice faţă de al doilea set, iar degenerarea în raport cu numărul cuantic l (valabilă pentru atomii cu un singur electron) este ridicată prin această interacţiune.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

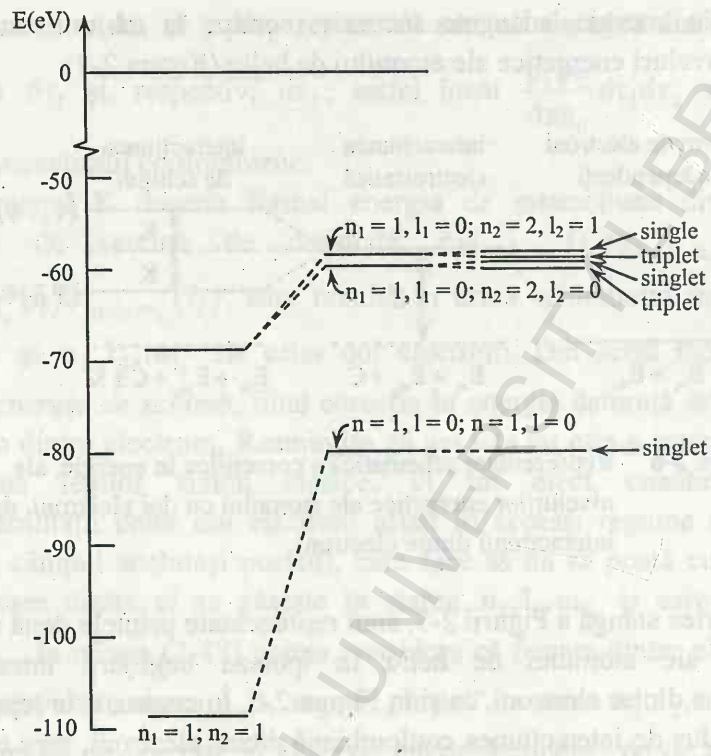


Figura 2-7 Diagrama energetică a atomului de heliu: în ipoteza că nu ar exista interacțiune coulombiană între electroni (stânga), în cazul luării în considerare a interacțiunii coulombiene, dar cu neglijarea interacțiunii de schimb (centru), în cazul prezenței atât a interacțiunii coulombiene, cât şi a interacțiunii de schimb (dreapta)

În partea dreaptă a figurii este adăugat şi efectul interacțiunii de schimb, care conduce la ridicarea în continuare a degenerării. În starea de spin triplet, electronii tind să stea separați, pe când în starea singlet, aceştia tind să se apropie. Prin comparație, energia de interacțiune coulombiană dintre electroni este mai puțin eficientă pentru creşterea energiei totale în starea triplet față de starea singlet, aşa cum rezultă şi din calcul şi se poate vedea pe Figura 2-6. Degenerarea în raport cu numărul cuantic magnetic

asociat spinului m_s este şi aceasta înlăturată, astfel încât nivelurile energetice se scindează în niveluri singlet şi niveluri triplet.

Dacă se compară reprezentările din Figurile 2-5 şi 2-7, se observă că se obţine o concordanţă foarte bună între datele experimentale, obţinute prin măsurători spectroscopice, şi calculele cuantice, în care se utilizează funcţii de undă totale antisimetrice.

Este foarte interesant de remarcat pe diagrama nivelurilor energetice ale atomului de heliu că nu există un nivel triplet corespunzător nivelului singlet în starea fundamentală. Funcţia orbitală antisimetrică, ce ar trebui utilizată pentru a construi funcţia de undă totală pentru starea triplet, ar avea forma

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_a(2)] = 0 \qquad (2\text{-}51)$$

ψ_A devine identic egală cu 0, deoarece pentru starea fundamentală, numerele cuantice spaţiale au aceleaşi valori pentru ambii electroni: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. În acord cu principiul de excluziune, în starea fundamentală există numai nivel singlet, deoarece numerele cuantice asociate orientării spinilor celor doi electroni (numerele cuantice magnetice de spin) trebuie să fie diferite. Aceasta înseamnă că pentru unul din electroni $m_s = \frac{1}{2}$ şi pentru celălalt $m_s = -\frac{1}{2}$, ceea ce corespunde sistemului de doi electroni cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$.

Este interesant de reţinut că, istoric, acest raţionament a fost parcurs în sens invers. Măsurători experimentale asupra spectrului de emisie al atomului de heliu au arătat că nu există nivel triplet în starea fundamentală. Acesta a constituit punctul de plecare pentru Pauli în descoperirea principiului de excluziune, care este un principiu fundamental pentru toate sistemele atomice. Structura şi proprietăţile materiei sunt, în mare parte, consecinţele principiului de excluziune.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2-5 ATOMI CU MAI MULŢI ELECTRONI

2-5-1Teoria Hartree

Aşa cum am prezentat în introducerea acestui capitol, pentru studiul atomilor cu mai mulţi electroni, sunt necesare metode aproximative, deoarece numărul mare de constituenţi şi, în special, numărul mare de interacţiuni din sistem fac imposibilă o descriere exactă. Am văzut în paragraful precedent în ce măsură a crescut complexitatea problemei, faţă de atomii cu un singur electron, chiar pentru un atom simplu cum este atomul de heliu.

Prin generalizarea descrierii făcute pentru atomul cu doi electroni, atomii cu mai mulţi electroni pot fi descrişi în aproximaţia de ordin 0, ca sisteme de particule independente, dacă se ia în considerare numai interacţiunea coulombiană dintre fiecare din cei Z electroni de sarcină -e şi nucleul de sarcină +Ze, urmând ca în aproximaţia de ordin 1 să fie luate în considerare şi interacţiunile electrostatice dintre electroni. Aceste interacţiuni, considerate individual, sunt mai slabe decât interacţiunea cu nucleul, dar, aşa cum am vazut şi pentru atomul de heliu, sunt departe de a fi neglijabile. Mai mult, într-un atom tipic există atât de multe interacţiuni între un electron şi ceilalţi electroni, încât efectul net al acestora este foarte puternic, excepţie făcând doar situaţia când electronul se găseşte foarte aproape de nucleu. O reprezentare schematică a acestor interacţiuni, pentru cele două situaţii „la limită", electron foarte aproape, respectiv, foarte departe de nucleu, este făcută în Figura 2-8.

Pe de altă parte, aproximaţia de ordinul 1 nu trebuie să fie prea complicată, pentru ca ecuaţia Schrödinger care descrie sistemul să poată fi rezolvată. În practică, această cerinţă înseamnă că electronii trebuie trataţi ca mişcându-se independent, astfel încât mişcarea unui electron să nu depindă de mişcarea celorlalţi. Acesta este singurul caz în care ecuaţia Schrödinger independentă de timp poate fi rezolvată, prin separarea într-un set de ecuaţii independente, câte una pentru fiecare electron. Astfel de ecuaţii, în care intervin numai coordonatele unei singure particule, pot fi rezolvate relativ uşor.

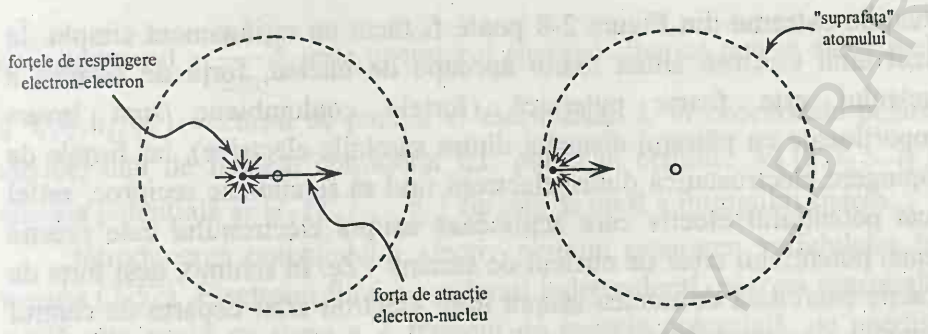


Figura 2-8 Reprezentare schematică a forţelor de interacţiune electrostatică într-un atom, pentru cele două situaţii extreme: electronul aflat foarte aproape (stânga), respectiv, foarte departe de nucleu (dreapta)

Cele două condiţii exprimate mai sus, considerând, pe de o parte, electronii în interacţiune, iar, pe de altă parte, independenţi, sunt în evidentă contradicţie, dar au fost puse în acord în teoria elaborată de Hartree pentru atomii cu mai mulţi electroni, prin introducerea aşa-numitului *potenţial efectiv*.

Observaţie: Introducerea unui potenţial efectiv este un procedeu întâlnit în multe domenii ale fizicii. Un astfel de model se foloseşte, de exemplu, pentru a descrie proprietăţile sistemului de neutroni şi protoni care formează nucleul.

Să considerăm un atom având numărul atomic Z. Ipoteza lui Hartree este următoarea: fiecare electron dintr-un atom cu Z electroni se mişcă *independent*, într-un câmp de forţe cu *simetrie sferică*, descris de un *potenţial efectiv* $V(r)$, unde r este coordonata radială a electronului faţă de nucleul considerat fix, plasat în origine. Potenţialul efectiv $V(r)$ este suma dintre potenţialul coulombian cu simetrie sferică produs de nucleu şi un potenţial repulsiv, având, de asemenea, simetrie sferică, ce reprezintă efectul *mediu* al interacţiunilor coulombiene repulsive dintre un electron şi ceilalţi Z-1 electroni din atom.

Pentru a descrie atomii cu mai mulţi electroni, trebuie aşadar găsită întâi forma potenţialului efectiv, iar pentru aceasta trebuie propusă o metodă generală, care să fie valabilă pentru orice tip de atom. Pentru

situațiile extreme din Figura 2-8 poate fi făcut un raționament simplu. În cazul unui electron situat foarte aproape de nucleu, forța de atracție a nucleului este foarte puternică (forțele coulombiene sunt invers proporționale cu pătratul distanței dintre sarcinile electrice), iar forțele de respingere electrostatică dintre electroni tind să se anuleze reciproc, astfel încât potențialul efectiv care acționează asupra electronului este practic numai potențialul creat de nucleul de sarcină +Ze. În schimb, deşi forța de atracție exercitată de nucleu asupra unui electron aflat departe de centrul atomului (la „suprafața" atomului) este puternică, rezultanta forțelor de respingere dintre electroni, deşi mai slabe, este importantă, comparabilă cu forța de atracție a nucleului, deoarece în această poziție forțele de respingere tind să se „întărească" reciproc. În acest caz, potențialul efectiv este potențialul coulombian datorat unei sarcini efective +e, care reprezintă sarcina nucleară +Ze, ecranată de sarcina (Z-1)(-e) a celorlalți Z-1 electroni din atom.

Din cele descrise, nu rezultă însă cum se poate găsi o expresie a potențialului efectiv pentru poziții intermediare ale electronului în atom. Evident că aceasta depinde de fiecare distribuție particulară de sarcină electronică şi nu poate fi cunoscută exact decât din ecuația Schrödinger.

Pentru găsirea unei astfel de expresii se pune condiția ca potențialul efectiv să fie *self-consistent* (denumirea este în engleză şi nu are traducere în limba română, fiind preluată ca atare). Condiția de potențial self-consistent este următoarea: *dacă se foloseşte forma corectă a potențialului efectiv, pentru a calcula distribuția de sarcină electronică în câmpul descris de acel potențial, iar apoi se calculează potențialul creat de distribuția de sarcină găsită, se regăseşte acelaşi potențial ca cel introdus inițial în calcule.* Această condiție este suficientă pentru a găsi expresia corectă a potențialului efectiv.

Ecuația Schrödinger independentă de timp pentru un atom cu Z electroni are forma generală

$$\left[\sum_{i=1}^{Z}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)+V_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_Z\right)\right]\psi_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_Z\right)=E\,\psi_T\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_Z\right) \qquad (2\text{-}52)$$

unde termenul $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i$ este operatorul energiei cinetice pentru electronul i, $\vec{r}_i(r_i,\theta_i,\varphi_i)$ vectorul de poziţie al electronului i, în coordonate polare sferice, faţă de nucleul considerat fix, plasat în origine, $V_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...\vec{r}_Z)$ energia potenţială şi $\psi_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...\vec{r}_Z)$ funcţia de undă a întregului sistem.

Introducerea potenţialului efectiv permite separarea variabilelor în ecuaţia (2-52). Electronii fiind consideraţi independenţi, energia potenţială totală este egală cu suma a Z termeni de energie potenţială, de aceeaşi formă, $V(r)$, care depind fiecare de coordonata radială a unui singur electron

$$V_T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...\vec{r}_Z)=V(r_1)+V(r_2)+...+V(r_Z) \qquad (2\text{-}53)$$

Ecuaţia (2-52) se separă atunci în Z ecuaţii independente, care descriu fiecare un singur electron, având aceeaşi formă

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(r)\right]\psi(r,\theta,\varphi)=E\,\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (2\text{-}54)$$

Parametrii care intervin în (2-54) se referă, desigur, la un singur electron. Se observă că este ales sistemul de coordonate sferice, în concordanţă cu simetria sferică a câmpului de forţe descris prin $V(r)$. Bineînţeles că iniţial nu se cunoaşte forma potenţialului efectiv $V(r)$, dar aceasta poate fi găsită prin metoda câmpului self-consistent, cu un algoritm care va fi descris în paragraful următor.

În modelul electronilor independenţi, energia totală a atomului este egală cu suma celor Z energii totale, corespunzătoare celor Z electroni, iar funcţia de undă totală a atomului este egală cu produsul celor Z funcţii de undă individuale, găsite după rezolvarea ecuaţiei (2-54). Vom vedea modul în care această teorie explică structura şi proprietăţile atomilor cu mai mulţi electroni.

Cea mai mare parte a acestor studii a fost făcută de Hartree şi colaboratorii săi începând cu 1928, însă acestea continuă şi astăzi. Înainte de a discuta rezultatele obţinute, să subliniem că teoria Hartree constituie doar *aproximaţia de ordinul 1* în studiul atomilor cu mai mulţi electroni, şi că studiul complet al acestor sisteme complexe, în care există numeroase

interacțiuni care nu sunt luate în considerare în această discuție, necesită alte scheme de calcul pentru a rafina rezultatele.

2-5-2Metoda câmpului self-consistent

Algoritmul metodei se realizează în pașii următori:

1. Se propune o primă formă pentru potențialul efectiv $V(r)$, care se alege astfel încât să fie respectate condițiile la limită

$$V(r)=\begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, & r\to 0 \\ -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, & r\to\infty \end{cases} \qquad (2\text{-}55)$$

cu o formulă de interpolare convenabilă pentru valori intermediare ale lui r. Condițiile la limită sunt suficient de corecte deoarece, așa cum am discutat în paragraful precedent, un electron situat foarte aproape de nucleu este supus atracției coulombiene practic a întregului nucleu de sarcină +Ze, în timp ce un electron situat foarte departe de nucleu se află sub acțiunea unei sarcini efective +e, nucleul fiind ecranat de ceilalți Z-1 electroni. Formula de interpolare este propusă, în general, pornind de la modele cunoscute pentru atomi mai simpli.

2. Se rezolvă ecuația Schrödinger pentru un singur electron, de forma (2-54), cu potențialul $V(r)$ propus. Aceasta nu este o operație simplă, deoarece $V(r)$ are, de obicei, o formă matematică foarte complicată, iar partea radială a ecuației de undă trebuie rezolvată prin integrare numerică.

Funcțiile proprii ale unui electron, găsite în această etapă, sunt notate

$$\psi_\alpha(r,\theta,\varphi),\ \psi_\beta(r,\theta,\varphi),\ \psi_\gamma(r,\theta,\varphi)\ \ldots$$

fiind așezate în ordinea crescătoare a energiei (valorilor proprii) corespunzătoare

$$E_\alpha,\ E_\beta,\ E_\gamma\ \ldots$$

Fiecare dintre simbolurile α, β, γ ... se referă la setul complet de patru numere cuantice asociat unei stări staţionare.

3. Se obţine starea fundamentală a atomului, aşezând succesiv cei Z electroni pe stările cuantice posibile, obţinute în pasul precedent, în aşa fel încât energia totală să fie minimă şi să se respecte regula slabă a principiului de excluziune. Înseamnă că stările sunt ocupate cu electroni în ordinea crescătoare a energiei, iar electronilor li se asociază funcţiile de undă ale acestor stări, cu condiţia ca stările cuantice să nu se repete (pe o stare cuantică dată se poate afla un singur electron).

4. Se calculează distribuţia de sarcină electronică a atomului, folosind expresiile funcţiilor de undă asociate electronilor în pasul anterior. Pentru aceasta se ia distribuţia de sarcină a unui electron ca $e|\psi|^2$ (produsul dintre sarcină şi densitatea de probabilitate). Distribuţia de sarcină totală a atomului, aşa cum acţionează asupra unui electron, rezultă din suma dintre distribuţia de sarcină a Z-1 electroni şi distribuţia sarcinii nucleare (sarcina punctiformă +Ze aflată în origine).

5. Se calculează câmpul electric produs de distribuţia totală de sarcină obţinută în pasul precedent. Se calculează apoi integrala câmpului pentru o estimare mai corectă a potenţialului efectiv $V(r)$ care acţionează asupra unui electron.

6. Se compară noul potenţial efectiv obţinut în pasul precedent cu cel introdus în calcule în pasul 1 al algoritmului. Dacă noul $V(r)$ este diferit, se repetă calculele de la pasul 2, cu utilizarea noului potenţial. După câteva iteraţii ($2\rightarrow3\rightarrow4\rightarrow5\rightarrow6\rightarrow2$), se obţine, în general, un $V(r)$ practic identic cu cel iniţial. (Bineînţeles că se fixează un interval de eroare rezonabil pentru care se consideră că cele două mărimi coincid.)

$V(r)$ determinat astfel este potenţialul efectiv self-consistent pentru acel atom, iar funcţiile şi valorile proprii calculate cu acest $V(r)$ descriu electronii în starea fundamentală a atomului.

În teoria Hartree, regula slabă a principiului de excluziune este respectată prin condiția din pasul 3 al algoritmului. În schimb, regula tare nu este respectată, deoarece nu se lucrează cu funcții de undă totale antisimetrice. Motivul este că o funcție antisimetrică ar presupune o combinație liniară de $Z! = Z(Z-1)(Z-2)...1$ termeni, ceea ce înseamnă un număr foarte mare pentru majoritatea atomilor, cu excepția celor cu număr atomic Z foarte mic. Metoda descrisă este suficient de laborioasă fără a adăuga condiția de funcție totală antisimetrică. Oricum, aceasta ar modifica numai separația dintre anumite perechi de electroni, care ar crește între unele perechi şi ar scădea între altele. Acest lucru practic nu modifică distribuția *medie* de sarcină, care este tocmai mărimea care intervine în teoria lui Hartree, astfel încât utilizarea unor funcții de undă care nu au simetrie definită nu introduce erori semnificative.

Acest lucru a fost verificat de Fock – din acest motiv, teoria atomilor cu mai mulți electroni este cunoscută şi sub numele de *teoria Hartree-Fock* – care a făcut calcule riguroase pentru un număr restrâns de atomi şi a comparat rezultatele sale cu ale lui Hartree. Această verificare a confirmat că pentru stările fundamentale ale atomilor este suficient să se lucreze cu regula slabă a principiului de excluziune, în schimb pentru stările excitate ale atomilor este necesar să se utilizeze funcții de undă totale antisimetrice, pentru a avea o descriere completă şi corectă a sistemului.

2-5-3Rezultatele teoriei Hartree

Teoria Hartree oferă informații despre atomii cu mai mulți electroni prin intermediul funcțiilor de undă proprii şi al valorilor proprii (energiei). Funcțiile proprii, găsite în teoria lui Hartree pentru electronul aflat într-un câmp descris de acel potențial efectiv cu simetrie sferică, în atomul cu mai mulți electroni, sunt foarte asemănătoare cu funcțiile proprii ale electronului în atomul cu un singur electron. De fapt, acestea se pot scrie

$$\psi_{n,l,m_l,m_s} = R_{n,l}(r)\cdot\Theta_{l,m_l}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\varphi)\cdot(m_s) = R_{n,l}(r)\cdot S_{l,m_l}(\theta,\varphi)\cdot(m_s) \tag{2-56}$$

unde intervine acelaşi set de numere cuantice n, l, m_l, m_s utilizat pentru atomii cu un singur electron, iar numerele cuantice au aceleaşi valori şi se află în aceleaşi relații cunoscute, adică

$n = 1, 2, 3 ...;$
$l = 0, 1, ... n-1$ pentru un n dat;
$m_l = l, l-1, ... -l$ pentru un l dat;
$m_s = \pm\frac{1}{2}$

În relaţia (2-56) am desemnat prin (m_s) funcţia de undă de spin (am preferat să nu adăugăm o notaţie, reamintim că pentru aceasta se foloseşte o reprezentare matriceală, prin matrici cu o coloană, numite spinori), care este, bineînţeles, aceeaşi ca pentru atomii cu un singur electron, fiind vorba de funcţia de undă de spin a unui electron individual.

Mai mult, partea unghiulară a funcţiei de undă, descrisă prin $S_{l,m_l}(\theta,\varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\varphi)$, este exact aceeaşi cu cea de la atomii cu un singur electron, deoarece potenţialul are, în ambele cazuri, simetrie sferică, ceea ce înseamnă că discuţia referitoare la forma funcţiilor şi la proprietăţile distribuţiei unghiulare de sarcină în cazul hidrogenoizilor rămâne valabilă şi pentru atomii cu mai mulţi electroni. Aceasta va fi utilizată, după cum vom vedea, pentru reprezentarea orbitalilor atomici la formarea legăturilor chimice între atomi.

Atunci când un atom se află în stare fundamentală, cele mai joase stări cuantice (din punct de vedere al energiei) sunt complet ocupate cu electroni. Aceasta înseamnă că, pentru aproape toate valorile numerelor cuantice n şi l, există electroni pentru care m_l ia toate valorile posibile. Cum suma densităţilor de probabilitate pentru aceşti electroni are simetrie sferică, distribuţia totală de sarcină a acestora are, de asemenea, simetrie sferică. De obicei, există cel mult câţiva electroni, pe starea cu cea mai ridicată energie, pentru care să nu fie ocupate toate poziţiile corespunzătoare valorilor lui m_l. Aceştia sunt electronii care pot contribui la o eventuală asimetrie a distribuţiei de sarcină (o abatere de la simetria sferică), dar efectul acestora este considerat neglijabil. În pasul 4 al algoritmului Hartree, se consideră că distribuţia de sarcină este absolut sferică, adică se selectează funcţiile cu distribuţie simetrică sferică ce reprezintă cea mai bună aproximaţie pentru distribuţia de sarcină reală.

Diferenţa dintre atomii cu mai mulţi electroni şi atomii cu un singur electron apare pentru partea radială a funcţiei de undă, $R_{n,l}(r)$, deoarece în

atomii cu mai mulți electroni $V(r)$ nu mai este un potențial de tip coulombian, cu o dependență simplă de tipul $V(r) \propto \frac{1}{r}$, ci o funcție cu o dependență foarte complicată de coordonata radială r. Potențialul efectiv V(r) poate fi exprimat în schimb indirect, în mod convenabil, printr-o expresie de forma

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2\text{-}57)$$

unde $Z(r)$ este *sarcina efectivă*. Este important de reținut că $Z(r)$ este, de fapt, un *număr atomic efectiv*, însă în limbajul curent se vorbește de sarcină efectivă, termenul fiind direct legat de sensul fizic al problemei.

În relația (2-57), $Z(r)$ este o funcție care „preia" dependența complicată de coordonata radială a lui $V(r)$, pentru ca restul expresiei să păstreze o dependență de forma $\frac{1}{r}$, de tip coulombian. $Z(r)$ satisface condițiile la limită

$$Z(r) = \begin{cases} Z, & r \to 0 \\ 1, & r \to \infty \end{cases} \qquad (2\text{-}58)$$

în acord cu condițiile (2-55) pentru $V(r)$ și cu discuția făcută la începutul paragrafului 2-4. Această formă de exprimare a potențialului efectiv permite o interpretare sugestivă a modelului atomilor cu mai mulți electroni.

Utilizând funcțiile radiale $R_{n,l}(r)$ se poate calcula densitatea de probabilitate radială a electronilor din atom, iar reprezentarea grafică a densității de probabilitate oferă o imagine a distribuției electronilor aflați pe diferite stări (n,l) în funcție de distanța r față de nucleu.

Un exemplu tipic pentru o distribuție radială este prezentat în Figura 2-9. Pe figură sunt reprezentate rezultatele calculelor din teoria Hartree pentru atomul de argon, prin intermediul mărimii $2(2l+1)4\pi r^2 R_{n,l}^2(r) = 2(2l+1)P_{n,l}(r)$, unde $P_{n,l}(r)$ este densitatea de probabilitate radială. Se cunoaște, din Capitolul 1, că $P_{n,l}(r)$ rezultă din relația

$$P_{n,l}(r)dr = R^2_{n,l}(r)4\pi r^2 dr \qquad (2\text{-}59)$$

care defineşte probabilitatea de a găsi electronul, aflat în starea cuantică (n,l), la o distanţă faţă de nucleu cuprinsă între r şi dr, după orice direcţie din spaţiu (factorul $4\pi r^2 dr$ reprezintă volumul cuprins între două sfere de rază r şi r+dr şi rezultă din expresia elementului de volum în coordonate sferice).

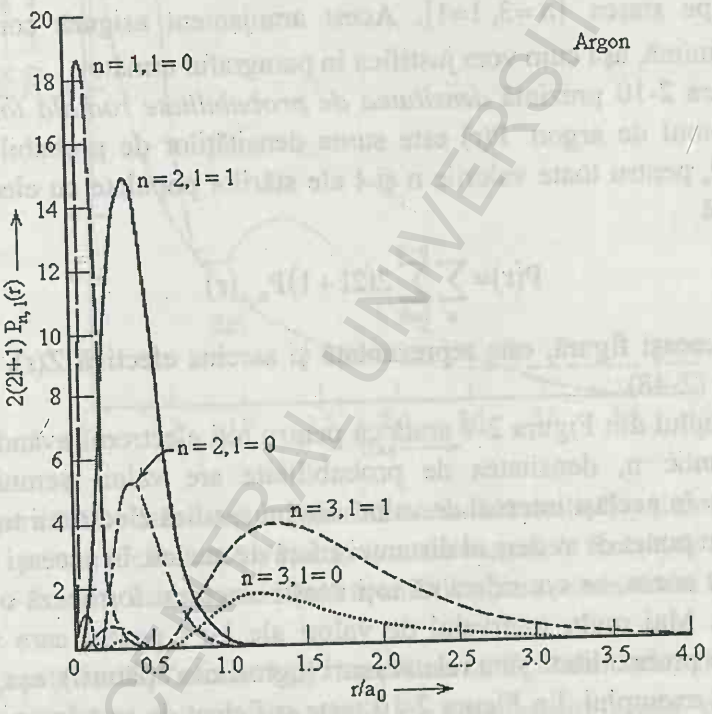


Figura 2-9 Densitatea de probabilitate radială pentru stările cuantice (n, l) ale atomului de argon, în funcţie de r/a_0, coordonata radială în unităţi a_0 (raza primei orbite Bohr) (după R. Eisberg, R. Resnick, „Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles", John Wiley, 1985)

Deoarece pentru n şi l date, numărul cuantic m_l poate lua $(2l+1)$ valori, iar pentru fiecare dintre acestea m_s poate lua două valori, cantitatea

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$2(2l+1)P_{n,l}(r)$ reprezintă densitatea de probabilitate radială pentru starea cuantică (n,l), înmulțită cu numărul total de electroni care pot popula această stare (în acord cu principiul de excluziune). Aşezarea celor 18 electroni ai atomului de argon ($Z=18$) aflat în stare fundamentală (starea de energie minimă), pe diferitele stări cuantice posibile se face astfel: doi electroni pe starea $(n=1, l=0)$, doi electroni pe starea $(n=2, l=0)$, şase electroni pe starea $(n=2, l=1)$, doi electroni pe starea $(n=3, l=0)$, şase electroni pe starea $(n=3, l=1)$. Acest aranjament asigură condiția de energie minimă, aşa cum vom justifica în paragraful următor.

Figura 2-10 prezintă *densitatea de probabilitate radială totală* P(r) pentru atomul de argon. P(r) este suma densităților de probabilitate din Figura 2-9, pentru toate valorile n şi l ale stărilor populate cu electroni în atom, adică

$$P(r)=\sum_{n}\sum_{l=0}^{n-1}2(2l+1)P_{n,l}(r) \qquad (2\text{-}60)$$

Pe aceeaşi figură, este reprezentată şi sarcina efectivă Z(r), definită prin relația (2-48).

Exemplul din Figura 2-9 arată că pentru toți electronii având acelaşi număr cuantic n, densitatea de probabilitate are valori semnificative aproximativ în acelaşi interval de valori ale lui r, adică electronii tind să se grupeze, din punct de vedere al distanței r față de nucleu, în aceeaşi regiune spațială. De aceea, se consideră că toți aceşti electroni formează o *pătură electronică*. Mai mult, intervalul de valori ale lui r pentru care valorile densității de probabilitate sunt relativ mari („grosimea" păturii), aşa cum se observă din exemplul din Figura 2-10, este suficient de restrâns pentru ca să se poată considera că $Z(r)$ are o valoare destul de bine definită pentru o pătură dată.

Rezultate asemănătoare au fost obținute pentru diferiți atomi şi au condus la ideea că teoria Hartree poate fi descrisă sugestiv, considerând că toți electronii aflați într-o pătură a unui atom, notată cu n, se află într-un câmp coulombian de forma

$$V_n(r)=-\frac{Z_n e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2\text{-}61)$$

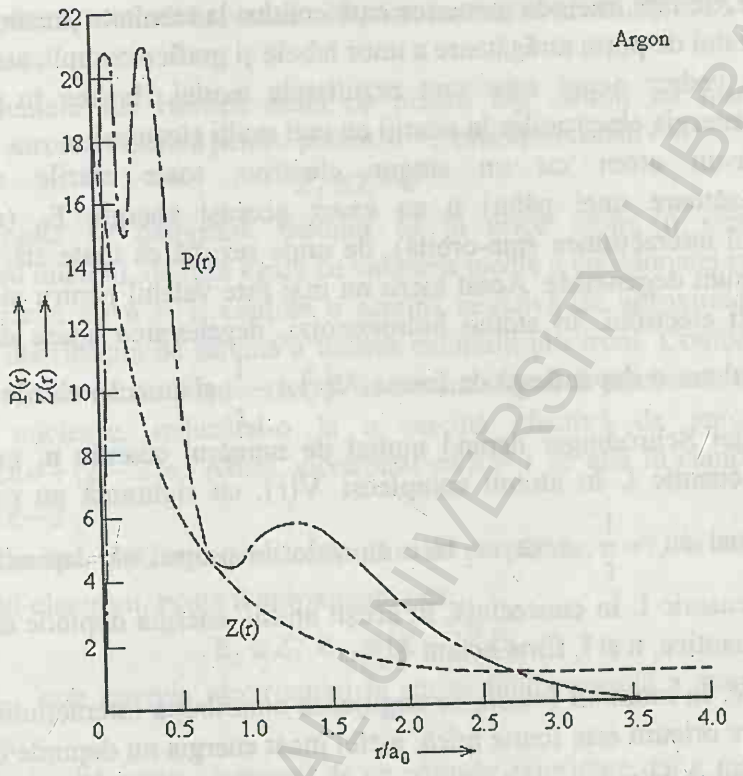


Figura 2-10 Densitatea de probabilitate radială totală *P(r)* şi sarcina efectivă *Z(r)* pentru atomul de argon, în funcţie de r/a_0, coordonata radială în unităţi a_0 (raza primei orbite Bohr)

unde Z_n este sarcina efectivă pentru pătura n. Z_n este o constantă, egală cu $Z(\bar{r})$ calculat pentru valoarea medie $\bar{r}$ a acelei pături („raza" păturii).

În această descriere, într-adevăr, aproximativă, dar foarte utilă, motiv pentru care este general acceptată, se pot utiliza ecuaţiile care descriu atomii cu un singur electron, în care în expresia potenţialului coulombian $-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ se înlocuieşte Z cu Z_n (pentru electronii păturii n). Aproximaţia permite, în acest fel, discutarea multor rezultate ale teoriei atomilor cu mai mulţi electroni prin intermediul unor expresii analitice, deşi teoria Hartree

foloseşte, de fapt, metode numerice care conduc la rezultate prezentate sub forma destul de puţin atrăgătoare a unor tabele şi grafice complicate.

Să vedem acum care sunt rezultatele teoriei Hartree în ceea ce priveşte energia electronilor în atomii cu mai mulţi electroni.

Într-un atom cu un singur electron, toate stările cuantice corespunzătoare unei pături n au exact aceeaşi energie E_n (dacă se neglijează interacţiunea spin-orbită), de unde rezultă că toate stările unei pături n sunt degenerate. Acest lucru nu mai este valabil pentru atomii cu mai mulţi electroni. În atomii hidrogenoizi, degenerarea apare deoarece potenţialul are o dependenţă de forma $V(r) \propto -\frac{1}{r}$ şi atunci valorile proprii ale ecuaţiei Schrödinger depind numai de numărul cuantic n, nu şi de numărul cuantic l. În atomii complecşi $V(r)$, cu siguranţă nu mai este proporţional cu $-\frac{1}{r}$, ceea ce face ca valorile proprii să depindă şi de numărul cuantic l. În consecinţă, în aceşti atomi, energia depinde de două numere cuantice, n şi l, fiind notată $E_{n,l}$.

Observaţie: În modelul folosit, se neglijează contribuţia interacţiunii spin-orbită, care oricum este foarte mică, astfel încât energia nu depinde de m_s, care determină orientarea spinului, şi nici de m_l, care determină orientarea spaţială a momentului orbital.

Cu o dependenţă de tip $E_{n,l}$ este convenabil să se considere că fiecare pătură n este compusă din mai multe *subpături*, corespunzătoare valorilor lui l pentru acel n. Rezultă că o pătură electronică n conţine n subpături. Toţi electronii dintr-o subpătură au aceleaşi numere cuantice n şi l şi astfel au aceeaşi energie totală (în aproximaţia Hartree, care neglijează interacţiunea spin-orbită, precum şi alte interacţiuni mai slabe). De asemenea, toţi electronii dintr-o subpătură au exact aceeaşi densitate de probabilitate radială.

Dacă se urmăresc rezultatele teoriei Hartree privind energia totală a electronului în atomii cu mai mulţi electroni, pot fi stabilite o serie de reguli, aproximative, dar utile, cu privire la valoarea sarcinii efective Z_n pentru o pătură n a atomului. Proprietăţile pot fi verificate printr-un exerciţiu simplu, utilizând reprezentarea din Figura 2-10, din care rezultă

de exemplu că atomul Ar, cu $Z=18$, are sarcina efectivă $Z_1 \cong 16$ pentru pătura $n=1$.

Calculele lui Hartree arată că pentru toţi atomii cu mai mulţi electroni sarcina efectivă pentru pătura $n=1$ este aproximativ

$$Z_1 \cong Z-2 \qquad (2\text{-}62)$$

Aceasta se datorează faptului că în orice atom, o sferă care înconjoară nucleul, de rază egală cu valoarea medie a coordonatei radiale a unui electron cu $n = 1$, conţine o sarcină negativă de aproximativ $-2e$, datorată distribuţiei de sarcină a tuturor celorlalţi electroni. Conform legii lui Gauss, această distribuţie sferică de sarcină negativă ecranează o parte a sarcinii nucleare, reducând-o la o sarcină efectivă de aproximativ $+Ze-2e=+(Z-2)e$. Astfel, electronul cu $n = 1$ se află în câmpul creat de $Z_1 = Z-2$.

În consecinţă, energia electronilor de pe pătura $n=1$, în atomul cu mai mulţi electroni, poate fi aproximată prin

$$E_1 \cong Z_1^2\, E_H \cong (Z-2)^2\, E_H \qquad (2\text{-}63)$$

unde E_H este energia electronului în starea fundamentală a atomului de hidrogen.

Pe de altă parte, electronii de pe păturile exterioare, cu n mare, sunt aproape complet ecranaţi faţă de nucleu, astfel încât atracţia căreia îi sunt supuşi nu este atât de diferită de cea care acţionează asupra electronului în câmpul nucleului cu o singură sarcină electrică din atomul de hidrogen.

De exemplu, din aceeaşi Figură 2-10, se găseşte că pentru ultima pătură ocupată cu electroni a atomului Ar, care este cea cu $n=3$, sarcina efectivă are o valoare mică, $Z_3 \cong 3$. Se constată, de asemenea, că odată cu creşterea numărului atomic Z al atomului cu mai mulţi electroni, valoarea sarcinii efective Z_n pentru ultima pătură creşte lent, de fapt creşte la fel de lent cu creşterea lui n. Motivul acestei evoluţii a lui Z_n este că ecranarea sarcinii nucleare de către electronii din păturile aflate între nucleu şi ultima pătură nu este perfectă. În cazul unei ecranări perfecte, aşa cum am discutat, ar rezulta pentru ultima pătură $Z_n = 1$.

Să notăm însă că pe măsură ce atomul conţine mai mulţi electroni, numărul păturilor ocupate cu electroni creşte, dar aceasta se face lent,

FIZICĂ

deoarece, aşa cum vom discuta în paragraful următor, pe o pătură se poate aşeza un anumit număr de electroni, astfel încât n creşte mult mai lent faţă de creşterea numărului atomic. De exemplu, pentru uraniu ($Z=92$), se ajunge abia la pătura $n=7$.

Calculele lui Hartree demonstrează că se poate considera, cu o aproximaţie suficient de bună, că pentru ultima pătură a unui atom cu mai mulţi electroni

$$Z_n \cong n \tag{2-64}$$

iar energia totală a electronilor de pe această pătură poate fi aproximată prin

$$E_n \cong \frac{Z_n^2}{n^2} E_H \cong E_H \tag{2-65}$$

Valorile lui Z_n pentru păturile intermediare ale atomului cu mai mulţi electroni nu pot fi stabilite, cu aproximaţie, prin relaţii la fel de simple ca (2-62) şi (2-64), Z_n luând valori între $\sim(Z-2)$ şi n, descrescătoare cu creşterea lui n.

Rezultatele descrise mai sus, cu privire la evoluţia lui Z_n, conduc la o serie de consecinţe importante privind proprietăţile atomilor cu mai mulţi electroni. Una din consecinţe se referă la valorile energiei electronului în atomul cu mai mulţi electroni. *Energia totală a unui electron de pe ultima pătură a oricărui atom este comparabilă cu cea a electronului în starea fundamentală a atomului de hidrogen*, aşa cum arată relaţia (2-65).

Pentru un atom dat, odată cu creşterea lui n, energia creşte, adică devine mai puţin negativă. *Energia totală a electronului într-un atom cu mai mulţi electroni creşte foarte rapid cu creşterea lui n pentru valori n mici, urmând o creştere mai lentă pentru n mari.* Ca rezultat, *nivelurile energetice se apropie din ce în ce mai mult cu creşterea lui n*, iar *energia rămâne negativă pentru orice electron legat în atom.*

O altă consecinţă se referă la *dimensiunea atomilor*. În atomii cu mai mulţi electroni, păturile interioare, cu n mic, au rază foarte mică, deoarece ecranarea este foarte slabă, iar atracţia exercitată de nucleu asupra electronilor este puternică. Raza medie a unei pături n, în atomul cu mai mulţi electroni, poate fi scrisă, în aproximaţia prezentată în acest paragraf,

la fel ca pentru atomul cu un singur electron, diferența fiind înlocuirea lui Z cu Z_n.

Observație: Această aproximație își pierde valabilitatea în cazul atomilor cu Z foarte mare, din cauza efectelor relativiste, neluate în considerare în teoria Hartree, care devin importante deoarece electronii de pe păturile interioare în atomii cu Z mare au energii comparabile cu energia lor de repaus $m_0c^2 \cong 5 \cdot 10^5 \text{ eV}$.

Raza medie a păturii n devine astfel

$$\bar{r}_n = \frac{n^2 a_0}{Z_n} \tag{2-66}$$

unde a_0 este raza primei orbite Bohr.

Rezultă că raza păturii $n=1$ într-un atom cu număr atomic Z este mai mică decât cea a păturii $n=1$ în atomul de hidrogen cu un factor ~1/(Z-2)

$$\bar{r}_1 \cong \frac{r_{\text{hidrogen}}}{Z_1} \cong \frac{r_{\text{hidrogen}}}{Z-2} \tag{2-67}$$

iar raza ultimei pături devine

$$\bar{r}_n \cong \frac{n^2 a_0}{n} \cong n a_0 \tag{2-68}$$

La verificarea formulelor care descriu raza medie a unei pături în atomul cu mai mulți electroni în aproximația de mai sus, de exemplu, în Figura 2-10, se constată că valoarea lui $\bar{r}_n$ este supraestimată de fapt cu un factor ~2. Același factor ~2 este găsit și în verificări similare pentru atomi cu Z mai mare. Acesta arată că descrierea rezultatelor teoriei Hartree prin introducerea formulei (2-61), care permite utilizarea formulelor valabile pentru hidrogenoizi prin simpla înlocuire a lui Z cu Z_n, este doar aproximativă, însă rămâne foarte utilă. De exemplu, teoria descrie corect faptul că *raza ultimei pături populate crește foarte lent cu creșterea numărului atomic*. De altfel, rezultate exacte ale teoriei arată că raza este de numai trei ori mai mare, pentru elementele cu cele mai mari Z cunoscute, decât pentru hidrogen. Cum raza ultimei pături populate reprezintă, de fapt, dimensiunea atomului, proprietatea precedentă se aplică direct pentru dimensiunea atomului.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Cu toate acestea, este larg răspândită concepția greșită conform căreia atomii cu număr atomic mai mare au dimensiuni mult mai mari decât atomii cu număr atomic mic. Măsurători experimentale asupra atomilor, moleculelor și solidelor arată că acest lucru nu este adevărat. Teoria Hartree explică aceasta prin faptul că, odată cu creșterea sarcinii nucleare la creșterea lui Z, păturile interioare ale atomilor se contractă rapid, de unde rezultă că *toți atomii au dimensiuni comparabile.*

2-5-4 Stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni și tabelul periodic al elementelor

Majoritatea proprietăților elementelor chimice sunt funcție periodică de numărul atomic Z al atomilor din care este constituit acel element. Numărul atomic Z reprezintă numărul de protoni din nucleul atomului. Pentru atomul neutru Z reprezintă, de asemenea, numărul electronilor săi.

Mendeleev a fost cel care a observat prima dată, în 1869, că periodicitatea poate fi reprezentată sugestiv sub forma unui tabel. Este vorba despre binecunoscutul *tabel periodic al elementelor*. În Figura 2-11 este prezentată o versiune modernă a tabelului, unde sunt figurate numai informații legate de discuția din acest paragraf. O altă versiune a tabelului periodic, cu mai multe informații, este prezentată în Anexa 4.

Fiecare element este reprezentat în tabel prin simbolul său chimic și prin numărul său atomic, iar elementele cu proprietăți chimice și fizice asemănătoare se găsesc pe aceleași coloane.

Să facem o scurtă paranteză și să observăm că în momentul de față în tabelul periodic sunt trecute elemente până la Z = 118. Dintre acestea, numai elementele cu $Z \leq 92$ (Z = 92 corespunde atomului de uraniu) sunt elemente naturale, celelalte sunt elemente artificiale, create în laborator. Elementele cu $Z > 93$, numite transactinide, sunt trecute fără simboluri. De fapt, cel mai „greu" element sintetizat până în prezent este cel cu Z = 112, următoarele elemente fiind „descoperite" numai teoretic. În principiu, conform datelor IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), se consideră că cele mai „grele" elemente care ar putea fi sintetizate ar avea Z în jurul valorii 190, aceasta reprezintă aproximativ valoarea limită care asigură stabilitatea unui nucleu cu Z protoni (pentru a

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se omologa existenţa unui nuclid cu Z „nou" trebuie ca acea specie să aibă un timp de viaţă minim $\sim 10^{-14}$s).

Descoperirea tabelului periodic a fost un moment revoluţionar pentru chimie. Interpretarea sa a fost făcută pe baza rezultatelor teoriei lui Hartree pentru atomii cu mai mulţi electroni şi a constituit un moment marcant pentru dezvoltarea fizicii moderne. Este vorba, de fapt, despre interpretarea cuantică ce stă la baza chimiei inorganice, a unei mari părţi din chimia organică, precum şi fizica stării solide.

Interpretarea tabelului periodic se bazează pe ordonarea, în funcţie de energie, a subpăturilor electronice ale unui atom cu mai mulţi electroni, aşa cum rezultă din teoria Hartree.

Subpăturile unui atom sunt desemnate prin simboluri asociate numerelor cuantice n şi l ale acelei subpături. n este specificat prin valoarea sa, iar l prin notaţiile spectroscopice cunoscute (Tabelul 2-2), simbolul subpăturii fiind de forma n[l]. Ocuparea păturilor şi subpăturilor de către electroni se face în acord cu principiul lui Pauli, conform căruia doi electroni ai aceluiaşi atom nu se pot afla în aceeaşi stare cuantică. O stare cuantică este definită complet prin ansamblul de patru numere cuantice n, l, m_l şi m_s. Pentru un electron, m_s poate avea două valori, iar pentru un l dat (se subînţelege şi n dat) m_l poate lua 2l+1 valori, de unde rezultă că o subpătură electronică (n,l) completă conţine maximum 2(2l+1) electroni. O pătură electronică n conţine maximum $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ electroni.

Tabel 2-2 Notaţii spectroscopice ale stărilor electronului în atom în funcţie de numărul cuantic l

l	0	1	2	3	4	5	6	...
Notaţie	s	p	d	f	g	h	i	...

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

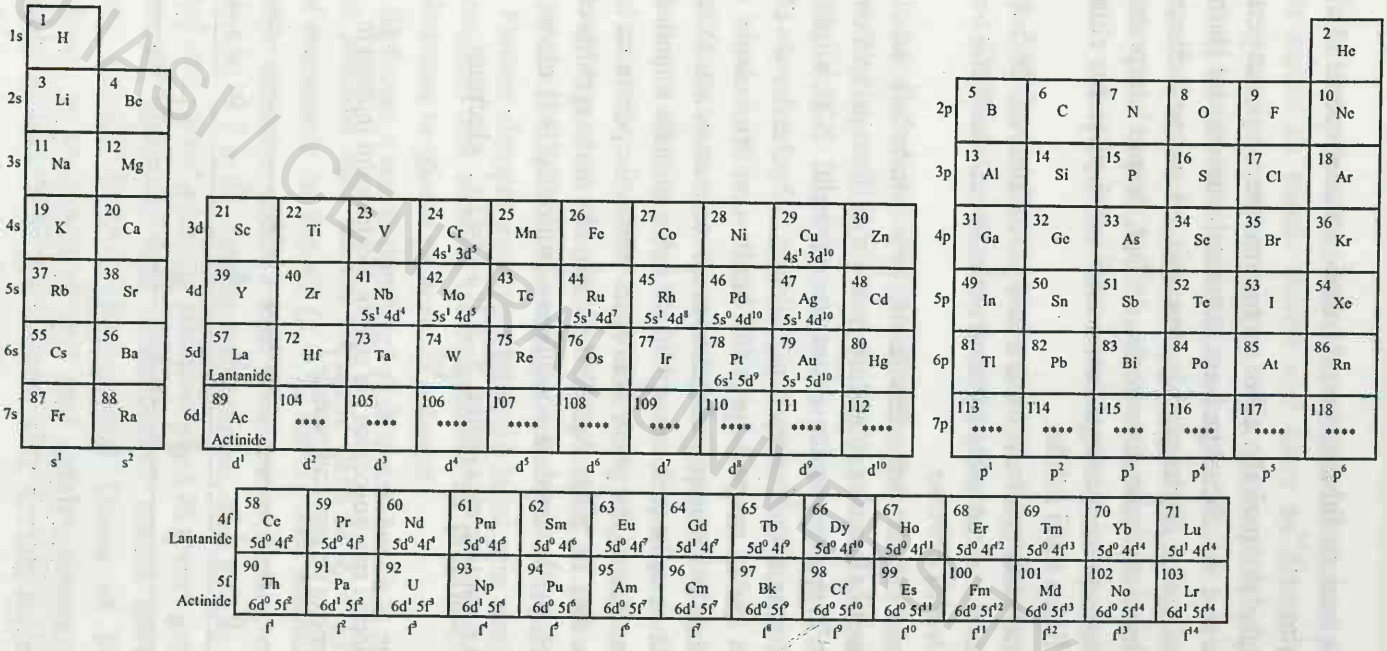


Figura 2-11 Tabelul periodic al elementelor şi configuraţiile electronice ale acestora

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2-3 prezintă ordonarea după energie a subpăturilor electronice ale unui atom cu mai mulţi electroni, aşa cum rezultă din teoria Hartree, în cazul unui număr atomic Z nu prea mare. Se observă că ordonarea nu se face exact după numerotarea subpăturilor. Aceasta se datorează faptului că energia, $E_{n,l}$, depinde şi de n şi de l, astfel apar uneori inversiuni între energiile unor subpături faţă de ordinea obţinută prin numerotare. Este dificil de stabilit o regulă generală, singurele condiţii care se respectă fiind că pentru un n dat, subpătura cu cel mai mic l are cea joasă energie, iar pentru un l dat, subpătura cu cel mai mic n are energia cea mai joasă.

Tabel 2-3 Ordonarea după energie a subpăturilor electronice

Numerele cuantice n, l	Subpătura	Numărul maxim de electroni 2(2l+1)	
...	...	...	
...	...	...	
6, 2	6d	10	
5, 3	5f	14	
7, 0	7s	2	
6, 1	6p	6	
5, 2	5d	10	
4, 3	4f	14	
6, 0	6s	2	
5, 1	5p	6	↑
4, 2	4d	10	energia creşte
5, 0	5s	2	(devine mai puţin negativă)
4, 1	4p	6	
3, 2	3d	10	
4, 0	4s	2	
3, 1	3p	6	
3, 0	3s	2	
2, 1	2p	6	
2, 0	2s	2	
1, 0	1s	2	← cea mai joasă energie (negativă)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Trebuie să subliniem că Tabelul 2-3 nu descrie ordonarea după energie a *tuturor* subpăturilor *oricărui* tip de atom, ci numai ordonarea după energie a subpăturilor *exterioare* ale unui atom dat. Ordonarea variază cu numărul atomic Z, după cum arată Figura 2-12, pe care curbele sunt trasate pornind de la acea valoare a lui *Z* pentru care începe ocuparea fiecărei subpături. Pe figură, apar numai elementele până la mercur (Z=80).

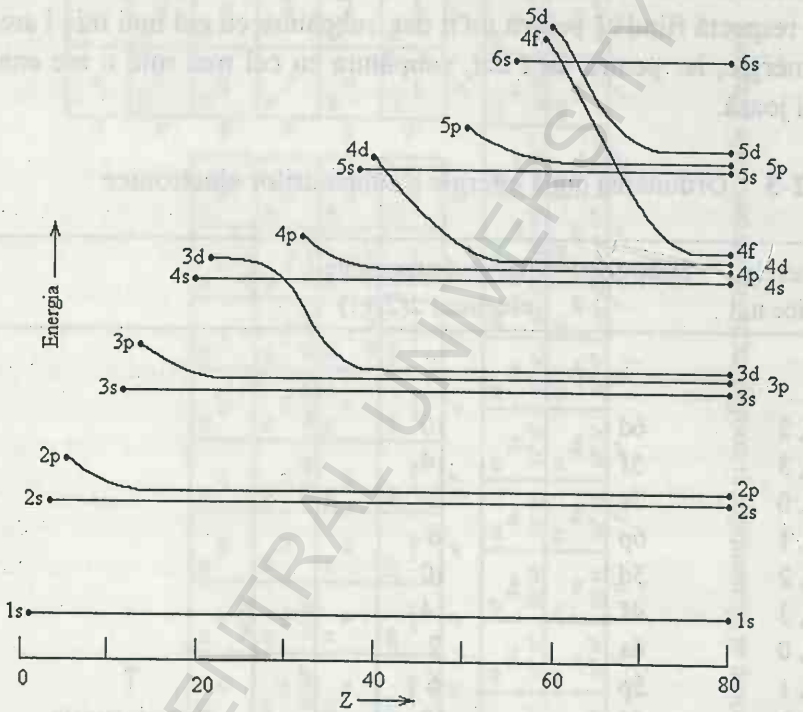


Figura 2-12 Reprezentare schematică a ordonării după energie a subpăturilor unui atom cu mai mulți electroni, în funcție de numărul atomic *Z* (scala energiei nu este liniară, variază cu *Z*)

Observație: În Figura 2-12, trebuie ținut seama că reprezentarea este mult simplificată, scopul fiind numai demonstrarea modului în care apar inversiuni în ordonarea după energie a subpăturilor. Energia unei anumite subpături, de exemplu 1s, nu este constantă pentru toți atomii, ci depinde de Z. Scala energiei este diferită pentru fiecare valoare a lui Z,

reprezentarea din figură trebuind urmărită de jos în sus, pentru un Z dat, nu de la stânga la dreapta pentru fiecare subpătură.

Proprietăţile unui atom sunt determinate de proprietăţile învelişului său electronic. Starea unui electron este specificată complet printr-un set de patru numere cuantice, însă în teoria Hartree sunt necesare numai două numere cuantice, n şi l. În această aproximaţie, *starea unui atom este determinată prin specificarea numerelor cuantice n şi l ale tuturor electronilor săi.* Aceasta se numeşte *configuraţia electronică a atomului* şi descrie ocuparea subpăturilor atomului cu electroni.

Configuraţia stării fundamentale a unui atom arată modul în care cei Z electroni se aşează pe subpături, în ordinea crescătoare a energiilor, astfel încât o subpătură să conţină maximum 2(2l+1) electroni.

De exemplu, configuraţia electronică a atomului de hidrogen este

$$_1H:\ 1s^1$$

Configuraţia electronică a atomului de heliu este

$$_2He:\ 1s^2$$

În aceste notaţii, numărul scris în partea stângă jos a simbolului chimic reprezintă numărul atomic Z al atomului, iar numărul scris în partea dreaptă sus a simbolului subpăturii desemnează numărul de electroni de pe subpătură.

Pentru atomul de litiu, cel de al treilea electron se va aşeza pe subpătura 2s, deoarece subpătura 1s este completată cu doi electroni. Configuraţia sa electronică este

$$_3Li:\ 1s^2\ 2s^1$$

Atomul de beriliu îşi completează subpătura 2s în configuraţia electronică

$$_4Be:\ 1s^2\ 2s^2$$

Pentru următoarele şase elemente, de la bor până la neon, electronii adiţionali ocupă subpătura 2p. Ca exemplu

$$_5B:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$$

$$_{10}Ne:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$$

Să notăm că tabelul periodic din Figura 2-11 este împărţit vertical în patru blocuri, marcate prin simboluri pentru fiecare linie şi fiecare coloană. Liniile orizontale sunt marcate, în acord cu Tabelul 2-3, prin simbolul subpăturii exterioare, pe cale de a fi ocupată cu electroni, pentru elementele

de pe acea linie. Coloanele sunt marcate fiecare prin simboluri care arată configurația electronică a subpăturii exterioare pentru elementele de pe acea coloană. Pe o coloană, se găsesc elemente având aceeași configurație electronică pe subpătura exterioară, ceea ce explică proprietățile chimice și fizice asemănătoare ale acestor elemente, după cum vom discuta în capitolul următor. Este ușor de înțeles acum că cele patru blocuri corespund completării subpăturilor s, p, d și, respectiv, f. Blocul subpăturilor f este plasat sub celelalte trei, din motive evidente de reprezentare compactă a tabelului periodic. În mod riguros, cele 14 coloane ale acestui bloc, care corespund lantanidelor și actinidelor, elemente numite și pământuri rare, ar trebui plasate între blocul subpăturilor s și cel al subpăturilor p.

Scrierea configurațiilor electronice ale atomilor devine astfel un exercițiu simplu. De exemplu, configurația electronică a atomului de scandiu este

$$_{21}Sc: \ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$$

Dacă se urmărește însă tabelul periodic, în continuare, se observă că există unii atomi pentru care ultimii câțiva electroni nu se găsesc în stările anticipate prin schema descrisă. Pentru astfel de atomi, configurațiile respective sunt notate separat. De exemplu, pentru atomul de crom, în loc de $4s^2\ 3d^4$ avem $4s^1\ 3d^5$, de unde rezultă configurația

$$_{24}Cr: \ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$$

Acest comportament se explică prin faptul că energia de separare între unele niveluri, de exemplu, 4s și 3d în cazul Cr, este atât de mică, încât uneori energia minimă corespunzătoare stării fundamentale a atomului se obține prin inversarea ordinii în care sunt ocupate subpăturile. Situații similare, după cum se vede, apar și pentru alți atomi care au subpătura exterioară de tip d, precum și pentru unele elemente din grupa pământurilor rare. Pentru astfel de atomi, se vorbește, de fapt, despre multiconfigurație, starea atomului fiind descrisă cel mai bine printr-un „amestec", în proporții determinate, de configurații electronice, în care unul sau mai mulți electroni se găsesc fie pe o subpătură fie pe o alta, foarte apropiate în energie. Configurația notată în tabelul periodic este cea mai probabilă (îi corespunde cea mai mare proporție din „amestec") pentru atomul respectiv.

Pe de altă parte, astfel de inversiuni nu apar niciodată pentru elemente cu subpătura exterioară de tip s sau p (primele două şi ultimele şase coloane din tabel), din cauza diferenţelor mari de energie între orice subpătură s şi subpătura p precedentă şi, respectiv, între orice subpătură p şi subpăturile s şi d precedente. În special, diferenţele de energie între subpăturile s şi subpăturile p precedente sunt foarte mari, după cum se observă şi pe Figura 2-12, ceea ce are drept consecinţă importantă faptul că elementele din ultima coloană a tabelului periodic (^{10}Ne, ^{18}Ar, ^{36}Kr, ^{54}Xe şi ^{86}Rn) au prima stare excitată foarte îndepărtată în energie de starea fundamentală. Aceste elemente necesită energii mari pentru excitare şi pentru ionizare. Mai mult, configuraţia lor electronică, cu pături complete, care nu creează câmpuri externe, sau cel puţin valoarea medie în timp a câmpului creat este nulă (momentul cinetic rezultant al electronilor care formează pături complete este zero, ceea ce înseamnă moment magnetic nul), face foarte dificilă interacţiunea acestor elemente cu alţi atomi pentru a forma combinaţii chimice. Aceste elemente au temperaturi de fierbere şi de îngheţare foarte scăzute, deoarece au tendinţa de a „evita" condensarea în fază lichidă sau formă solidă. Aceste elemente sunt numite *gaze nobile* sau *gaze inerte*.

De altfel, acesta este motivul pentru care heliul este aşezat în grupa gazelor nobile, în loc să se afle pe coloana a doua a tabelului căreia îi corespunde configuraţia subpăturii sale exterioare, p^2. Primul subnivel liber în atomul de heliu este un subnivel s, astfel prima stare excitată a acestuia are o energie foarte ridicată. În plus, în starea fundamentală, atomul are o configuraţie cu pături complete care nu produce câmp exterior. Heliul poate fi considerat „cel mai nobil" dintre gazele inerte, caracterizat de valori excepţional de mari ale energiilor pentru diferitele stări electronice. De notat, totuşi că gazele nobile nu sunt absolut inerte, ele pot forma combinaţii chimice, însă foarte rar, în condiţii speciale.

Proprietăţile speciale ale gazelor nobile pot fi evidenţiate şi cu ajutorul Figurii 2-13, unde sunt reprezentate valorile energiei de legătură a unui electron de pe subpătura exterioară pentru diferitele elemente chimice din tabelul periodic. Această energie reprezintă, în acelaşi timp, *energia de ionizare* a atomului, adică energia necesară pentru a scoate un electron legat pe ultimul nivel din atom. Se observă că energia de ionizare oscilează

în jurul unei valori medii independente de Z, ceea ce este în acord cu rezultate ale teoriei Hartree care au fost prezentate în paragraful precedent, şi anume că energia totală a electronilor de pe subpăturile exterioare este aproximativ aceeaşi pentru întreg tabelul periodic. Oscilaţiile însă sunt destul de accentuate şi se remarcă valorile deosebit de mari în cazul gazelor nobile.

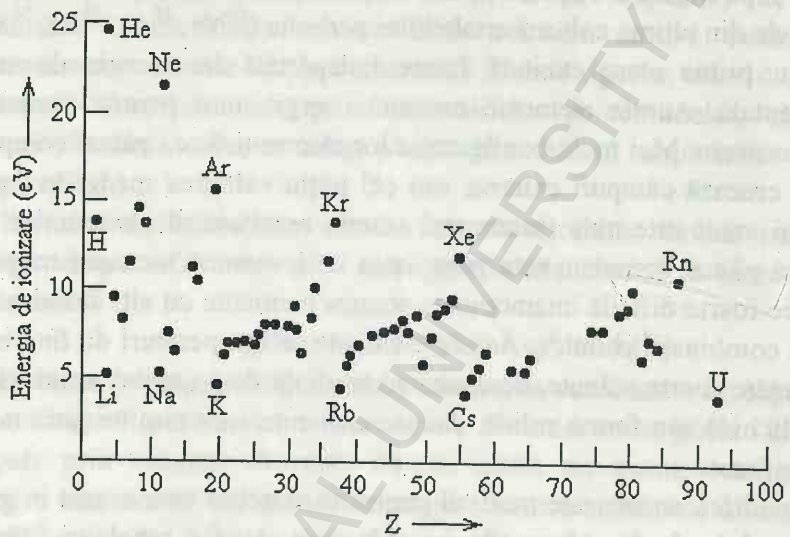


Figura 2-13 Energia de ionizare a atomilor în funcţie de numărul atomic Z

Pe de altă parte, se observă că valorile cele mai mici ale energiei de ionizare corespund elementelor chimice din prima coloană a tabelului, $_{3}Li$, $_{11}Na$, $_{19}K$, $_{37}Rb$, $_{55}Cs$ şi $_{87}Fr$. Aceste elemente formează grupa *alcalinelor* (sau metalele alcaline). Aceşti atomi conţin un singur electron slab legat pe ultima subpătură s, astfel încât se pot ioniza foarte uşor pentru a trece într-o configuraţie stabilă cu pături complete. Din acest motiv, alcalinele sunt elemente foarte active chimic, având valenţa +1.

La cealaltă extremă, se situează *halogenii*, elemente din penultima coloană a tabelului, $_{9}F$, $_{17}Cl$, $_{35}Br$, $_{53}I$ şi $_{85}At$, cărora le lipseşte un singur electron pe subpătura exterioară p pentru a forma o configuraţie cu pături complete. Aceşti atomi au valori relativ mari ale energiei de ionizare, fiind

în schimb, caracterizaţi printr-o puternică *afinitate electronică*. Halogenii sunt, de asemenea, elemente foarte active chimic şi au valenţa -1.

Discuţia poate fi purtată asemănător şi pentru elementele din celelalte grupe din tabelul periodic.

Configuraţia electronică a atomilor permite interpretarea multor proprietăţi chimice şi fizice ale acestora. De exemplu, o mărime importantă, care este specificată întotdeauna în tabelul periodic, este electro-negativitatea. Această mărime, despre care vom discuta în capitolul următor, permite „compararea" atomilor între ei şi intervine în formarea legăturilor chimice între atomi.

Să subliniem încă o dată aici importanţa principiului de excluziune. Dacă principiul nu ar fi respectat, toţi electronii unui atom cu mai mulţi electroni s-ar găsi pe nivelul 1s, deoarece are cea mai mică energie. Atunci toţi atomii ar avea o distribuţie de sarcină cu simetrie sferică, de rază foarte mică, ce nu ar produce câmpuri electrice externe, şi care ar avea stări excitate de energie foarte înaltă. De fapt, *toţi* atomii ar fi gaze nobile, şi atunci nu ar mai exista molecule. Întregul univers ar fi diferit dacă electronii nu ar respecta principiul de excluziune!

2-6 SPECTRE DE RADIAŢIE X

O confirmare a modelului atomilor cu mai mulţi electroni o constituie şi spectrele de radiaţie X ale atomilor. Într-un tub de radiaţie X, ca cel din Figura 2-14, un fascicul de electroni, emişi de un catod încălzit, este accelerat până la energii cinetice de ordinul 10^4 eV într-o diferenţă de potenţial aplicată între catod şi anod, după care loveşte anodul. (Nu intrăm în detalii privind construcţia tuburilor de radiaţie X.)

Electronii care pătrund printre atomii substanţei din care este confecţionat anodul trec la diferite distanţe faţă de electronii aflaţi pe *păturile interioare* ale atomilor respectivi. Prin interacţiuni coulombiene între un electron foarte rapid din fascicul şi un electron al atomului, acesta din urmă poate căpăta suficientă energie pentru a fi scos, de pe nivelul de energie de legătură foarte mare pe care se află, în afara atomului. Procesul conduce la excitarea atomului pe o stare de energie foarte înaltă, deoarece unul din electronii săi puternic legaţi lipseşte (energii de legătură de

ordinul 10^4 eV). Atomul revine în final în starea fundamentală prin emisia unui spectru constituit din fotoni de energie foarte mare (şi astfel frecvenţă foarte mare), numit *spectru de radiaţie X*.

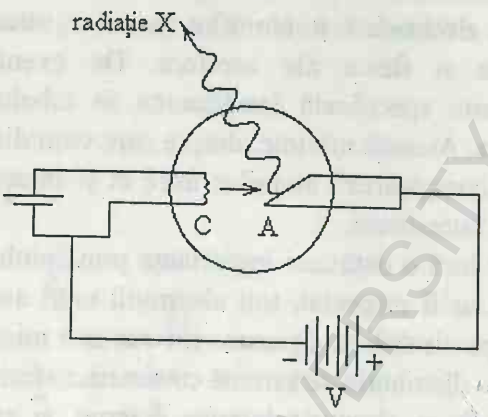


Figura 2-14 Reprezentare schematică a unui tub de radiaţie X

Să notăm că interacţiunea dintre un electron din fascicul şi un electron de pe subpătura exterioară a unui atom, care este relativ slab legat în atom, conduce la excitarea atomului într-o stare de energie joasă şi la producerea spectrului optic. Energiile implicate în producerea spectrelor optice sunt de ordinul a câţiva eV, până la cel mult 10 - 20 eV.

Spectrul obţinut într-un tub de radiaţie X constă dintr-un spectru de linii, suprapus peste un spectru continuu. Aspectul tipic este cel din Figura 2-15. Spectrul continuu se datorează procesului de tip bremsstrahlung (în germană, „radiaţie de frânare"), în care electronii din fascicul sunt frânaţi prin împrăştierea de către nucleele atomilor din anod. Profilul spectrului bremsstrahlung depinde, în principal, de energia fasciculului de electroni. În schimb, profilul spectrului de linii obţinut într-un tub de radiaţie X este caracteristic tipului de atomi ai substanţei din care este constituit anodul.

Spectrele de radiaţie X prezintă un foarte mare interes practic, fiind utilizate în aplicaţii tehnologice şi ştiinţifice. Spectrele de radiaţie X prezintă şi interes teoretic, putând fi utilizate pentru a obţine informaţii asupra energiei electronilor de pe subpăturile interioare ale atomilor.

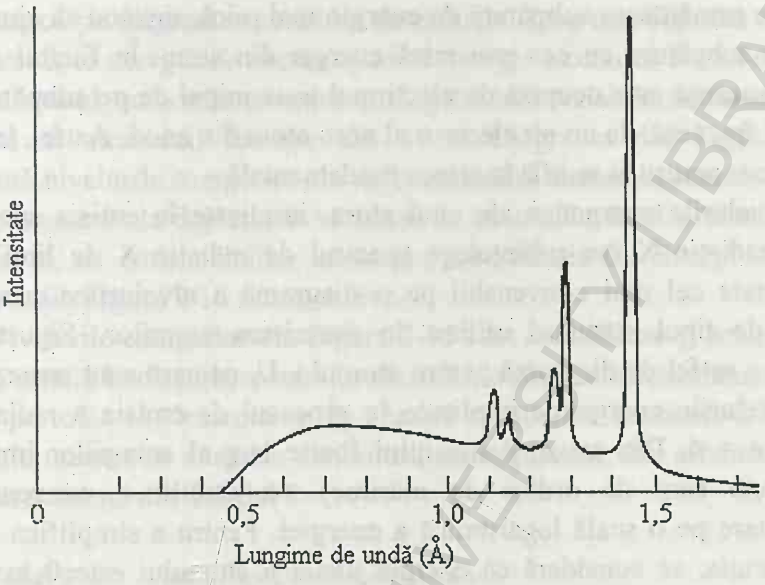


Figura 2-15 Spectru tipic de radiație X (obținut într-un tub cu anodul din wolfram)

Spectrele de radiație X sunt în bună concordanță cu rezultatele teoriei Hartree şi modelul general acceptat pentru atomii cu mai mulți electroni, prezentat în acest capitol. Pentru a exemplifica acest lucru, să considerăm că un electron este scos inițial de pe subpătura 1s a unui atom din substanța anodului tubului. În prima etapă a procesului de dezexcitare, care are loc foarte rapid după excitarea atomului, un electron aflat pe una din subpăturile de energie mai mică decât 1s se poate dezexcita pe subpătura 1s, pe care există o vacanță. Acesta poate fi, de exemplu, un electron de pe subpătura 2p. În urma procesului, atomul rămâne tot într-o stare excitată, dar de energie considerabil redusă (deoarece energia de legătură pe subpătura 2p este semnificativ mai mică decât cea de pe 1s). Conservarea energiei se respectă prin emisia unui foton de energie egală cu diferența de energie între cele două stări excitate ale atomului, adică în exemplul nostru cu diferența între energiile stărilor 1s şi 2p. Tipic se realizează o succesiune de astfel de paşi de dezexcitare, în care vacanța de pe 2p poate fi ocupată de un electron de pe 3d, ceea ce lasă o vacanță pe 3d, iar aceasta poate fi ocupată de un electron de pe 4p etc. Efectul va fi că la fiecare pas, vacanța

„sare" pe următoarea subpătură de energie mai mică, tinzând să ajungă, în final, pe subpătura cu cea mai mică energie din atom. În finalul acestui proces, vacanța este ocupată de electronul scos inițial de pe subpătura 1s, sau, mai frecvent, de un alt electron al unui atom din anod. Astfel, în final, atomul este neutru și se află în starea fundamentală.

Nivelurile energetice ale unui atom, implicate în emisia spectrului său de radiație X (se subînțelege spectrul de radiație X de linii), sunt reprezentate cel mai convenabil pe o diagramă a nivelurilor energetice diferită de tipul standard utilizat în descrierea atomilor. Figura 2-16 prezintă o astfel de diagramă pentru atomul $_{92}U$, pe care sunt reprezentate toate nivelurile energetice implicate în procesul de emisie a radiației X până la n = 4. Din cauza domeniului foarte larg al energiilor implicate (diferențele sunt de ordine de mărime) s-a stabilit o convenție de reprezentare pe o scală logaritmică a energiei. Pentru a simplifica și mai mult discuția, se consideră că energia totală a atomului este 0 în starea fundamentală (nu este reprezentată pe figură, dar nu restrânge sensul fizic al problemei).

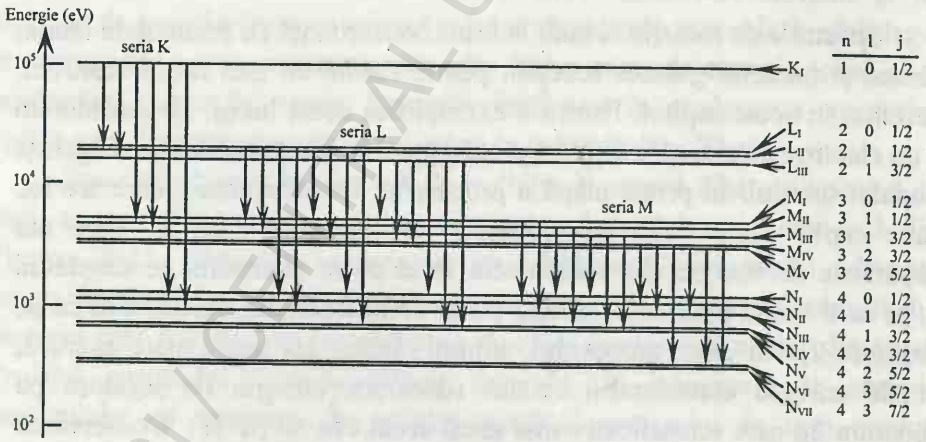


Figura 2-16 Diagrama energetică și emisia spectrului de radiație X pentru atomul de uraniu

Cea mai importantă diferență între diagrama nivelurilor energetice a spectrului de radiație X și diagrama standard a nivelurilor energetice a unui

atom este că pe diagrama spectrului de radiaţie X nu este figurată *energia de legătură*, ci *energia de excitare*, adică energia atomului atunci când un electron având numerele cuantice n, l, j (notaţii valabile de la modelul vectorial al atomului) *lipseşte* din atom. Diagrama din Figura 2-16 reprezintă nivelurile energetice ale *vacanţei* având numerele cuantice n, l, j, ocupate succesiv la deplasarea vacanţei de pe o subpătură a atomului pe următoarea, cu emisia liniilor spectrului de radiaţie X. Energiile de pe diagrama din Figura 2-16 sunt pozitive.

Nivelurile energetice din Figura 2-16 sunt identificate şi printr-o altă notaţie, uzuală în discuţia spectrelor de radiaţie X şi care apare uneori şi pe tabelul periodic al elementelor. În această notaţie, se asociază diferitelor valori ale numerelor cuantice simboluri, cu majusculă, din alfabetul latin, conform schemei din Tabelul 2-4.

Tabel 2-4 Notaţii spectroscopice pentru n

n	0	1	2	3	4	...
Notaţie	K	L	M	N	O	...

Nivelul cu $n=1$ este numit nivel K, cel cu $n=2$ este nivel L etc. Analog, pătura electronică cu $n=1$ este numită pătura K etc. Lângă aceste simboluri, în dreapta jos, se utilizează numerele romane pentru a marca nivelurile care au acelaşi n, în ordinea descrescătoare a energiei. Astfel, în ordinea descrescătoare a energiei, cele trei niveluri L sunt notate L_I, L_{II} şi L_{III}. Acestea corespund, de fapt, celor trei subpături ale păturii $n=2$.

Ţinând seama de convenţia de reprezentare din Figura 2-16, observăm că dependenţa energiei nivelurilor de numerele cuantice n, l, j este în acord cu rezultatele teoriei Hartree. Energia nivelurilor creşte cu scăderea valorilor n şi l. Energia nivelului cu $j=l+\frac{1}{2}$ este mai mică decât cea a nivelului $j=l-\frac{1}{2}$, în acord cu relaţia (1-101) de la atomii cu un electron. Pentru pătura L (n = 2) în atomul $_{92}U$, descompunerea între

nivelurile $j=l\pm\frac{1}{2}$ depăşeşte 2000 eV, fiind mai mare decât dependenţa de l. Cu siguranţă nu mai este potrivit să numim dependenţa de j a energiei „structură fină".

Dependenţa foarte puternică de j a energiei este caracteristică păturilor interioare ale tuturor atomilor, cu excepţia celor cu Z foarte mic şi este datorată, în special, creşterii puternice a interacţiunii spin – orbită, dar şi corecţiei relativiste datorate vitezei foarte mari a electronului de pe aceste pături.

Producerea spectrelor de radiaţie X este aşadar foarte convenabil descrisă prin salturile succesive ale vacanţei, create pe un nivel de energie (de excitare) foarte mare, pe niveluri de energie din ce în ce mai mică. La fiecare *tranziţie* este emis un foton de radiaţie X, care preia diferenţa de energie (energia în exces), cu frecvenţa descrisă de relaţia cunoscută $E=h\nu$. Tranziţiile au loc conform regulilor de selecţie valabile pentru tranziţiile radiative ale electronilor în atom, şi anume

$$\Delta l=\pm 1$$
$$\Delta j=0,\pm 1 \qquad (2\text{-}69)$$

Pe diagrama din Figura 2-16 sunt reprezentate numai tranziţiile care îndeplinesc condiţiile (2-69). Toate liniile emise în aceste tranziţii formează spectrul caracteristic de radiaţie X al unui atom. Toate tranziţiile de pe nivelul K produc liniile aşa-numitei serii K, unde K_α corespunde tranziţiei pe nivelul L, K_β tranziţiei pe M etc. Toate tranziţiile de pe nivelul L produc liniile seriei L ş.a.m.d.

Lungimea de undă a multor linii ale radiaţiei X este de ordinul Å. Acesta este ordinul de mărime al dimensiunii unei molecule tipice, sau al distanţei dintre atomi sau molecule în cristale. De aceea, radiaţia X poate fi folosită în experimente de difracţie, pentru a studia structura moleculelor sau cristalelor.

Una din caracteristicile remarcabile ale spectrelor de radiaţie X este că frecvenţa şi lungimea de undă a liniilor variază uniform de la un element la altul, spre deosebire de spectrele optice ale atomilor, pe care apar variaţii accentuate de la un element la următorul. Aceasta se datorează faptului că la emisia spectrelor de radiaţie X participă electronii de pe păturile interioare ale atomilor. Energia electronilor de pe aceste pături creşte

uniform cu creşterea numărului atomic Z, datorită creşterii sarcinii nucleare, şi nu este afectată de modificarea periodică a numărului de electroni de pe pătura exterioară, implicaţi în obţinerea spectrelor optice.

Regularitatea spectrelor de radiaţie X a fost observată pentru prima dată de Moseley. În 1913, el a făcut măsurători experimentale asupra spectrelor de radiaţie X şi a obţinut date privind lungimea de undă a liniei K_α pentru o serie de elemente chimice. Să notăm că, de fapt, există două linii K_α foarte apropiate, aşa cum se observă pe Figura 2-16, dar aparatura existentă la acel moment nu i-a permis lui Moseley să separe cele două linii.

Valorile lungimii de undă măsurate au fost aproximate, cu o precizie în limita erorilor experimentale, prin formula empirică

$$\frac{1}{\lambda} \cong C(Z-a)^2 \tag{2-70}$$

unde C este o constantă, având valoarea aproximativ egală cu constanta Rydberg, R_M, iar a este o constantă având valoarea aproximativ 1 sau 2.

Pe Figura 2-17 sunt reprezentate prin puncte o parte din datele experimentale ale lui Moseley, precum şi dreapta care rezultă din formula (2-70), în care $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ depinde liniar de numărul atomic Z

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cong C(Z-a) \tag{2-71}$$

Moseley a interpretat formula (2-71) pe baza modelului Bohr, elaborat chiar înainte de măsurătorile sale experimentale. Moseley a utilizat formula lui Bohr

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H \tag{2-72}$$

adaptând-o în forma

$$E_n = \frac{Z_n^2}{n^2} E_H \tag{2-73}$$

pentru a descrie prin Z_n, în loc de Z, ecranarea nucleului de către electroni în atomul cu mai mulţi electroni. Argumentul său este corect, fiind analog cu descrierea din teoria Hartree (teoria cuantică a atomilor cu mai mulţi electroni), însă el a considerat că electronii se deplasează în atom pe orbite

definite, de tipul celor din modelul Bohr, astfel încât a obținut $Z_1 \cong Z-1$ în loc de $Z_1 \cong Z-2$. Studiul efectuat de Moseley a adus una din primele confirmări ale aplicabilității modelului Bohr, constituind un pas important în dezvoltarea fizicii cuantice.

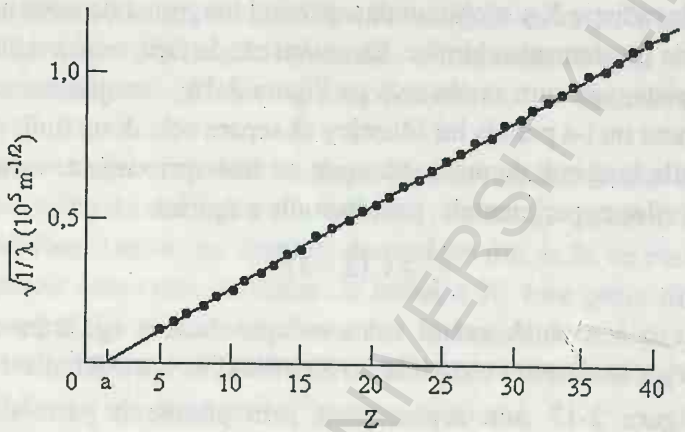


Figura 2-17 Datele experimentale obținute de Moseley şi dreapta care aproximează evoluția acestora

Formula empirică (2-71) permite determinarea lui Z, stabilind astfel o corelație clară între sarcina nucleară a unui atom şi poziția sa în tabelul periodic al elementelor. De exemplu, a fost determinat în acest fel că numărul atomic al elementului $_{27}$Co este mai mic cu o unitate decât cel al elementului $_{28}$Ni, deşi masa atomică a cobaltului este mai mare decât a nichelului. S-a demonstrat, de asemenea, că din tabelul periodic cunoscut la acea vreme lipseau elementele chimice cu Z = 43, 61, 72 şi 75, acestea fiind descoperite ulterior.

2-7 TEORIA HARTREE-FOCK

Am văzut în paragraful 2-5 că o parte dintre proprietățile atomilor cu mai mulți electroni pot fi explicate simplu şi sugestiv folosind teoria Hartree, care apare astfel ca cea mai accesibilă metodă de studiu a acestor sisteme atomice, deoarece permite o interpretare intuitivă a rezultatelor

obţinute pe baza calculelor de mecanică cuantică. Însă descrierea făcută pe baza teoriei Hartree nu este completă, fiind necesară o teorie mai cuprinzătoare, care să permită extinderea de la atomi izolaţi la combinaţii ale acestora. Una dintre teoriile prin care se face acest lucru este teoria Hartree-Fock. Rezultatele acestei teorii au o importanţă fundamentală pentru o mare parte din teoria structurii electronice a sistemelor atomice, fiind aplicabile atât pentru sistemele de electroni din atomi şi ioni, cât şi cele din molecule sau solide.

Teoria Hartree-Fock stă la baza teoriei orbitalilor moleculari (MO), care postulează că mişcarea fiecărui electron dintr-un sistem cu mai mulţi electroni (atom sau moleculă) poate fi descrisă printr-o funcţie de undă uni-particulă (orbital), care nu depinde explicit de mişcarea instantanee a celorlalţi electroni. Aceasta este una dintre metodele cele mai cunoscute de rezolvare a problemei sistemelor cu mai mulţi electroni, aşa-numitele metode *ab initio*, care propun soluţii aproximative ale ecuaţiei Schrödinger în funcţie de o aplicaţie specifică.

Teoria Hartree-Fock are acelaşi principiu (self-consistent) ca teoria Hartree. Să considerăm un sistem cu N electroni. Fiecare electron din sistem se mişcă independent, într-un potenţial efectiv

$$V_\alpha(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + \sum_{\beta\neq\alpha}\int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r}'|}\left|\psi_\beta(\vec{r}')\right|^2 d^3\vec{r}' \qquad (2\text{-}74)$$

unde $V_{ion}(\vec{r})$ este potenţialul creat de către toţi ionii pozitivi sau nucleele din sistem (un singur nucleu în cazul unui atom), iar al doilea termen descrie interacţiunea coulombiană a unui electron cu toţi ceilalţi N-1 electroni, $d^3\vec{r}'$ fiind elementul de volum.

În teoria Hartree, funcţia de undă totală se scrie atunci ca produs al funcţiilor de undă care descriu cei N electroni independenţi

$$\Psi = \psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2)...\psi_\nu(\vec{r}_N) \qquad (2\text{-}75)$$

unde indicii vectorilor de poziţie 1,2,...N desemnează electronul, iar indicii funcţiilor de undă $\alpha,\beta,...\nu$, în aceeaşi notaţie ca cea din paragraful 2-2-2, reprezintă ansamblul celor patru numere cuantice care definesc starea cuantică a unui electron. Prin separarea variabilelor, ecuaţia de undă uni-particulă are forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V_{ion}(\vec{r})\right)\psi_\alpha(\vec{r})+\sum_{\beta\neq\alpha}\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|\psi_\beta(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_\alpha(\vec{r})d^3\vec{r}'=E_\alpha\psi_\alpha(\vec{r}) \tag{2-76}$$

cunoscută ca ecuația Hartree.

Teoria Hartree-Fock înlocuiește funcția de undă totală (2-75) printr-o matrice, așa-numitul determinant Slater

$$D=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_\alpha(q_1) & \psi_\beta(q_1) & \dots & \psi_\nu(q_1)\\ \psi_\alpha(q_2) & \psi_\beta(q_2) & \dots & \psi_\nu(q_2)\\ \vdots & \vdots & & \\ \psi_\alpha(q_N) & \psi_\beta(q_N) & \dots & \psi_\nu(q_N)\end{vmatrix} \tag{2-77}$$

unde q_i include coordonatele de poziție și spinul, iar $\psi(q_i)$ sunt funcții de undă uni-particulă. În acord cu principiul de excluziune, D este antisimetric la permutarea coordonatelor.

Se arată atunci că ecuația de undă uni-particulă, cunoscută ca ecuația Hartree-Fock, este

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V_{ion}(\vec{r})\right)\psi_\alpha(\vec{r})+\sum_{\beta\neq\alpha}\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|\psi_\beta(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_\alpha(\vec{r})d^3\vec{r}'$$
$$+\sum_{\beta\neq\alpha}\delta_{S_\alpha,S_\beta}\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\psi_\beta^*(\vec{r}')\psi_\alpha(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_\beta(\vec{r})d^3\vec{r}=E_\alpha\psi_\alpha(\vec{r}) \tag{2-78}$$

unde S_α desemnează coordonata de spin a particulei aflate în starea cuantică α (proiecția spinului după axa z).

În (2-78) se poate arăta că termenul

$$V_C\psi_\alpha(\vec{r})=\sum_{\beta\neq\alpha}\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|\psi_\beta(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_\alpha(\vec{r})d^3\vec{r}' \tag{2-79}$$

revine la potențialul creat de distribuția de sarcină a celorlalți N-1 electroni

$$\rho(\vec{r})=\sum_{\beta\neq\alpha}(-e)|\psi_\beta(\vec{r}')|^2 \tag{2-80}$$

astfel încât V_C poate fi interpretat ca un potențial coulombian.

Termenul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\hat{V}_{exch}(\vec{r})\psi_\alpha(\vec{r}) = \sum_{\beta\neq\alpha}\delta_{S_\alpha,S_\beta}\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\psi_\beta^*(\vec{r}')\psi_\alpha(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_\beta(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2\text{-}81)$$

nu mai are însă o semnificaţie intuitivă. $\hat{V}_{exch}(\vec{r})$, numit potenţial de schimb (în limba engleză „exchange"), reprezintă un efect cuantic datorat identităţii electronilor, şi este diferit de zero numai pentru electroni cu aceeaşi coordonată de spin.

Efectul interacţiunii de schimb în sisteme cu mai mulţi electroni este că electronii cu spini paraleli (aceeaşi coordonată de spin) tind să se „evite". Ca rezultat, fiecare electron are asociată o vacanţă, numită vacanţă de schimb (în limba engleză „exchange hole") sau vacanţă Fermi. Vacanţa de schimb reprezintă o mică regiune spaţială din vecinătatea unui electron, în care nu se găsesc alţi electroni având acelaşi spin (se subînţelege aceeaşi proiecţie a spinului). Sarcina conţinută în vacanţa de schimb este pozitivă, fiind exact echivalentă absenţei unui electron.

Spre deosebire de toţi ceilalţi termeni care acţionează asupra funcţiei de undă $\psi_\alpha(\vec{r})$, termenul de schimb (2-81) este un operator nelocal, ceea ce face ca ecuaţiile Hartree-Fock să fie, cu excepţia unui număr limitat de cazuri, foarte dificil de rezolvat. Utilizarea acestora este însă necesară, deoarece interacţiunea de schimb are consecinţe importante în explicarea proprietăţilor substanţelor. În particular, multe proprietăţi magnetice ale materiei depind de interacţiunea de schimb.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI

3-1 INTRODUCERE

Conceptele şi metodele utilizate în capitolul precedent pentru studiul atomilor sunt necesare pentru studiul majorității domeniilor fizicii în care se aplică formalismul cuantic. Dacă se consideră ca punct de plecare atomii, aplicațiile fizicii cuantice se împart în două mari domenii bine definite. Unul din domenii cuprinde sistemele „mai mari" decât atomii, acestea fiind moleculele şi starea solidă, în timp ce alt domeniu se îndreaptă către sistemele „mai mici" decât atomii, adică nucleele şi constituenții acestora. În acest capitol şi în următoarele, ne propunem să descriem moleculele.

Cunoaştem faptul că doi sau mai mulți atomi se pot combina cu formarea unei molecule, însă trebuie să determinăm în ce condiții o combinație chimică este stabilă, care sunt forțele care leagă atomii într-o moleculă, ce devin atomii în molecule şi în ce mod depind proprietățile moleculelor de cele ale atomilor constituenți. Astfel, studiul legăturii chimice în moleculă este relevant şi pentru determinarea proprietăților solidelor, deoarece starea solidă înseamnă formarea unui ansamblu legat din foarte mulți atomi, iar legăturile între aceştia sunt, în mare măsură, similare cu legăturile care se formează în molecule. Pe de altă parte, măsurătorile asupra spectrelor moleculelor, a căror descriere este făcută în Capitolul 4, sunt, de foarte multă vreme, sursa de bază pentru informații despre proprietăți importante ale nucleelor dintr-o moleculă. Studiul moleculelor este, aşadar, util, în primul rând, pentru chimie, dar şi pentru alte domenii ale fizicii.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3-2 CLASIFICAREA LEGĂTURILOR CHIMICE. PROPRIETĂŢI GENERALE

3-2-1 Formarea moleculei

Noţiunea de *moleculă* a fost introdusă în ştiinţă la începutul secolului XIX, odată cu descoperirea primelor legi ale chimiei, când s-a constatat că un compus chimic conţine întotdeauna aceiaşi atomi, în aceleaşi proporţii fixe, putând fi reprezentat printr-o formulă foarte simplă, în care apar numere „întregi mici". De exemplu, doi atomi de hidrogen se combină cu un atom de oxigen pentru a forma o moleculă de apă, adică $2H + O \rightarrow H_2O$. De aici, rezultă definiţia clasică a moleculei, ca fiind cea mai mică parte a substanţei care păstrează proprietăţile chimice ale acesteia. Din punct de vedere al fizicii moderne, molecula reprezintă un sistem atomic, rezultat prin combinarea a cel puţin doi atomi, care prezintă o anumită stabilitate atât timp cât condiţiile externe nu depăşesc anumite limite.

Există două concepte de bază privind studiul legăturilor chimice, cărora le corespund cele două metode aproximative principale de studiu al moleculelor, care vor fi descrise în paragrafele următoare. Unul din cele două concepte de reprezentare a moleculelor este o extensie naturală a reprezentării care există asupra atomilor, molecula fiind privită ca un *ansamblu stabil format din cel puţin două nuclee şi electroni*, structura exactă fiind determinată de forţele electromagnetice care acţionează între constituenţi, aceştia supunându-se legilor mecanicii cuantice. În această reprezentare, atomii care se combină îşi pierd identitatea în urma interacţiunii, electronii din moleculă fiind supuşi câmpului electric rezultant creat de toate nucleele. Metoda care utilizează acest concept, cunoscută sub acronimul *LCAO* (acronimul provine de la denumirea în engleză a metodei, *L*inear *C*ombinations of *A*tomic *O*rbitals) descrie stările electronilor din moleculă prin funcţii de undă, aşa-numiţii orbitali moleculari, în mod asemănător cu descrierea făcută în cazul atomilor cu ajutorul orbitalilor atomici. Al doilea concept descrie molecula ca o structură stabilă formată prin *asocierea a doi sau mai mulţi atomi*, fiind

utilizat în *metoda legăturilor de valență* sau *metoda perechilor de electroni*, care folosește ca bază a reprezentării atomii care își păstrează identitatea la formarea moleculei. Desigur, ambele reprezentări sunt utile și sunt direct aplicabile pentru anumite cazuri, așa cum vom exemplifica în paragrafele următoare. Însă, în general, *structura și proprietățile moleculei sunt descrise cel mai bine printr-o combinație a celor două reprezentări.*

Studiul legăturii chimice ține seama de rezultate experimentale care demonstrează că, la formarea moleculei, electronii de pe păturile interioare ale fiecărui atom care intră în combinația chimică rămân puternic legați de nucleul atomului respectiv. Perturbarea acestor electroni în urma interacțiunii dintre constituenții moleculei este redusă, astfel încât modificarea funcțiilor de undă și a energiilor acestora este neglijabilă. În schimb, electronii cei mai îndepărtați de nucleu, care sunt și cei mai slab legați, cunoscuți ca *electroni de valență* (vom vedea în acest capitol exact care dintre electronii unui atom determină valența acestuia), sunt influențați de către toate particulele (ioni și electroni) din sistem. Funcțiile de undă ale acestor electroni sunt mult modificate atunci când atomii ajung la o distanță suficient de mică unul de celălalt. Interacțiunea electronilor de valență este cea care conduce la formarea legăturii chimice, prin scăderea energiei totale a sistemului atunci când nucleele sau ionii se apropie suficient de mult. Interacțiunea are loc datorită forțelor interatomice și este de natură electromagnetică.

Condiția de formare a legăturii chimice între atomi este ca energia totală a sistemului să scadă atunci când constituenții acestuia se apropie, astfel încât energia sistemului legat să fie mai mică decât suma energiilor constituenților separați (care nu interacționează). De altfel, numai în această situație se poate folosi termenul „sistem legat" și se poate defini energia de legătură a moleculei. Dacă o moleculă reprezintă un sistem legat stabil, trebuie să i se transfere energie din exterior pentru a o *disocia*, adică pentru a separa constituenții săi atomici. Aceasta înseamnă că energia atomilor constituenți aflați la distanță mică unul de celălalt (suficient de mică pentru ca „norii electronici", adică densitățile de probabilitate, să se suprapună) este mai mică decât energia acestor atomi aflați la distanță foarte mare.

3-2-2Clasificarea legăturilor chimice

Clasificarea legăturilor chimice se face, în general, în două categorii, după ordinul de mărime al energiei de legătură. Din prima categorie fac parte cele două tipuri principale de legături chimice în molecule, legătura ionică (heteropolară) şi legătura covalentă (homopolară), caracterizate de o energie de legătură de ordinul 1-10 eV. Din a doua categorie fac parte mai multe tipuri de legături relativ slabe, cu energia de legătură de ordinul 10^{-2}-10^{-1} eV, care se realizează prin interacţiuni între momente electrice de dipol (permanente sau induse) ale moleculelor, forţe de inducţie, punţi de hidrogen etc.

Legătura ionică şi legătura covalentă pot menţine atomii legaţi şi pentru a forma starea solidă cristalină. Există, de exemplu, cristalul ionic NaCl, în care ionii Na^+ şi Cl^- se găsesc în colţurile unei reţele cristaline cubice, iar un exemplu de cristal covalent este diamantul, în care celula elementară este un tetraedru, cu nucleele atomilor de carbon în centrele feţelor şi în colţuri. Să notăm că există un al treilea tip de legătură cristalină, pentru care nu există un corespondent în categoria moleculelor, şi anume legătura metalică.

Clasificarea în legături ionice şi covalente a fost făcută înainte de a se introduce teoria cuantică pentru studiul sistemelor atomice. În momentul de faţă se cunoaşte că sistemele atomice sunt sisteme cuantice şi orice tip de legătură chimică se explică descriind proprietăţile sistemului cu ajutorul funcţiilor de undă şi densităţilor de probabilitate ale electronilor din acel sistem. Împărţirea clasică rămâne însă utilă, putându-se considera, în general, că o legătură chimică este un „amestec" de legătură ionică şi covalentă.

Exemple tipice de molecule în care legătura este aproape total ionică, respectiv, covalentă, sunt molecula de clorură de sodiu NaCl şi molecula de hidrogen H_2. Vom discuta în continuare despre acestea, pentru a sublinia principalele caracteristici ale celor două tipuri de legături, pentru a face un raţionament cu privire la formarea legăturii aplicând condiţia de scădere a energiei în sistem la apropierea constituenţilor atomici şi pentru a defini principalii parametri asociaţi unei stări legate într-o moleculă biatomică.

3-2-3Legătura ionică

Pentru a demonstra că NaCl este o moleculă stabilă, trebuie să arătăm că energia totală a sistemului legat este mai mică decât energia atomilor Na şi Cl separaţi la o distanţă la care aceştia nu interacţionează.

Elementul $_{11}$Na face parte din grupa metalelor alcaline, situate pe prima coloană a tabelului periodic, care au un singur electron în afara păturilor complete. Configuraţia electronică a atomului în stare fundamentală este

$$_{11}Na:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$$

Electronul aflat în starea 3s poate fi scos cu uşurinţă din atom prin transferul unei *energii de ionizare* de 5,1 eV, în urma căruia sistemul se transformă într-un ion pozitiv cu sarcina +e şi un electron liber.

Observaţie: *Energia de ionizare este energia care trebuie transferată unui sistem atomic pentru a scoate un electron din învelişul electronic al acestuia, cu formarea unui ion pozitiv şi a unui electron liber.*

Metalele alcaline sunt clasificate ca *electropozitive*, deoarece se ionizează uşor, formând ioni pozitivi cu o configuraţie electronică cu pături complete, asemănătoare gazelor inerte.

Elementul $_{17}$Cl este un halogen, situat în penultima coloană a tabelului periodic. Toate elementele din această grupă au nevoie de un singur electron pentru a-şi completa o subpătură p. Configuraţia electronică a atomului în starea fundamentală este

$$_{17}Cl:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$$

Atomul are nevoie de un singur electron pentru a-şi completa subpătura 3p şi a forma o structură cu pături complete, puternic legată şi stabilă, de tip gaz inert. Într-adevăr, energia sa scade cu 3,8 eV la ataşarea unui electron, cu formarea unui ion negativ cu sarcina -e. Halogenii sunt clasificaţi ca elemente *electronegative*, iar *afinitatea electronică* a clorului este 3,8 eV.

Observaţie: *Afinitatea electronică este energia eliberată la ataşarea unui electron de către un sistem atomic, cu formarea unui ion negativ.*

Rezultă că ionului Cl^- trebuie să i se transfere din exterior o energie de 3,8 eV pentru a înlătura un electron şi a regăsi atomul neutru Cl.

Să considerăm un atom neutru Na şi un atom neutru Cl, aflaţi la distanţă foarte mare unul de celălalt. Pentru a scoate un electron din atomul de Na, cu formarea ionului Na^+, este necesară o energie de 5,1 eV. Dar dacă acest electron este transferat atomului Cl, se „recuperează" 3,8 eV din această energie. Bilanţul arată că energia totală necesară în acest proces este de numai 5,1 eV - 3,8 eV = 1,3 eV. Aceste diferenţe de energie sunt reprezentate schematic în Figura 3-1. În final, avem un ion pozitiv, ci sarcina +e şi un ion negativ cu sarcina -e, separaţi. Dar aceşti ioni se atrag cu o forţă descrisă prin legea Coulomb de interacţiune electrostatică

$$F = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} \qquad (3\text{-}1)$$

unde R este distanţa dintre centrele (nucleele) celor doi ioni, numită *distanţă de separare internucleară.*

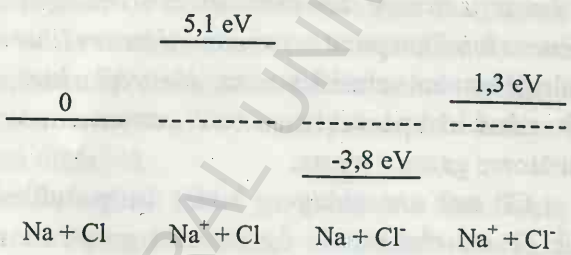


Figura 3-1 Diferenţele de energie pentru atomii neutri Na şi Cl şi ionii Na^+ şi Cl^- separaţi la distanţă infinită

La apropierea celor doi ioni, energia sistemului începe să scadă, deoarece forţa este de atracţie, iar energia potenţială este negativă

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \qquad (3\text{-}2)$$

Dacă alegem R, de exemplu, 8 Å, care este o valoare mai mare decât suma „razelor" celor doi atomi, energia coulombiană, uşor de calculat din relaţia (3-2), este -1,8 eV. Astfel, pentru a menţine cei doi ioni separaţi cu 8 Å, ar fi necesară o energie 1,3 - 1,8 = -0,5 eV, ceea ce arată evident că energia sistemului a devenit mai mică decât suma energiilor celor doi atomi separaţi la distanţă mare. Energia necesară formării celor doi ioni

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este mai mult decât compensată prin scăderea energiei potențiale la apropierea celor doi ioni la o distanță de ordinul 8 Å unul de altul.

Ionii Na^+ și Cl^- continuă să se atragă și când nucleele acestora sunt separate la mai puțin de 8 Å. Însă dacă distanța de separare scade în continuare, la un moment dat începe să acționeze o forță de respingere. Ionii încep să se respingă atunci când norii electronici ai celor doi ioni, considerați ca având distribuție sferică, încep să se suprapună. Principiul de excluziune limitează numărul de electroni care se pot găsi pe o pătură a unui atom. Ambii ioni au păturile complete și orice electroni adiționali ar putea ocupa numai stări de energie mai înaltă decât cele deja existente. În consecință, atunci când distanța interatomică este redusă, păturile electronice nu se pot suprapune și atunci, conform principiului de excluziune, electronii trebuie să se redistribuie pentru a ocupa stări de energie mai înaltă, care sunt singurele posibile, astfel încât energia totală a moleculei începe să crească.

Atunci când atomii se atrag reciproc, la distanțe relativ mari, și se resping, la distanțe suficient de mici, există o *distanță de separare internucleară de echilibru*, R_0, pentru care energia totală a sistemului prezintă un minim.

Diagrama completă a energiilor pentru constituenții moleculei NaCl, în funcție de distanța de separare internucleară R, este prezentată în Figura 3-2. Se observă că sistemul rezultat din combinația ionilor are energie mai joasă la distanțe de separare mici, în timp ce combinația atomilor neutri are energie mai joasă la distanțe de separare mari. Rezultă că atunci când cei doi atomi neutri se apropie sub o anumită distanță R, aceștia se transformă în ioni. Formarea legăturii are loc datorită interacțiunii electrostatice dintre cei doi ioni de sarcini opuse. Experimental, se confirmă că, la apropierea celor doi constituenți ai moleculei la distanțe mici, energia sistemului este bine aproximată printr-o dependență de tip coulombian $V \propto -\frac{1}{R}$.

Evoluția pusă în evidență este tipică pentru *stările legate* ale unei molecule biatomice, pentru care diagrama energetică rezultantă are o formă de tipul celei prezentate schematic în Figura 3-3.

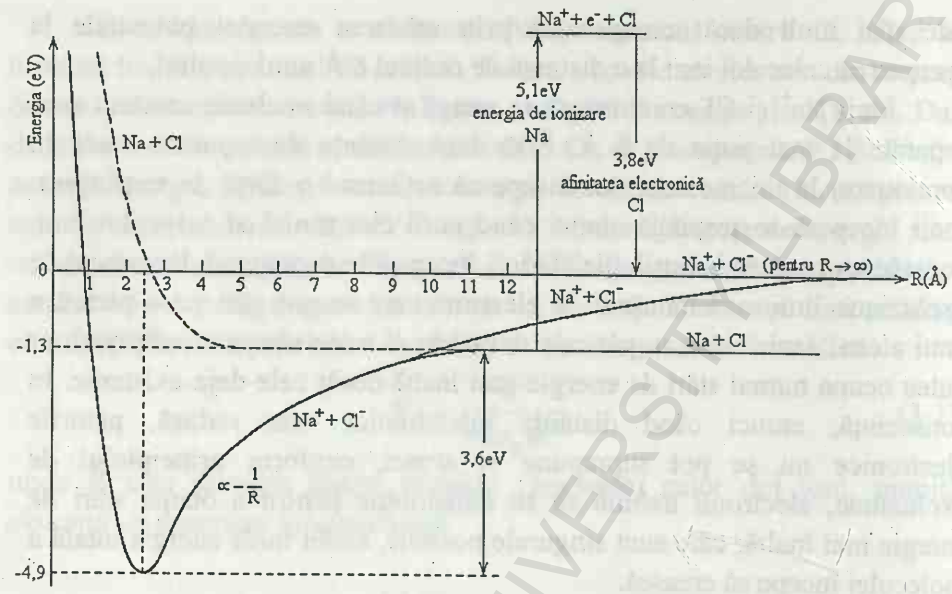


Figura 3-2 Diagrama energiilor atomilor neutri Na şi Cl şi a ionilor Na^+ şi Cl^-, în funcţie de distanţa de separare internucleară

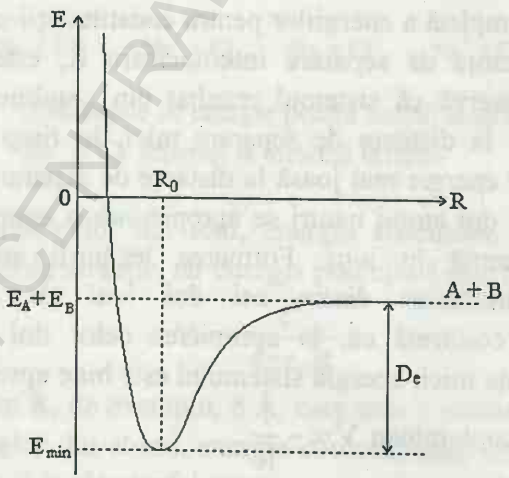


Figura 3-3 Energia totală a unei molecule biatomice AB, aflată într-o stare legată, stabilă, în funcţie de distanţa internucleară

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Parametrii asociați unei stări legate sunt *distanța de separare internucleară de echilibru*, R_0, *corespunzătoare energiei minime a sistemului*, și *energia de disociere*, D_e. Energia de disociere este egală cu *energia de legătură* a moleculei, adică *energia care trebuie transferată moleculei, aflată în starea de energie minimă, pentru a o separa în constituenții săi, atomi sau ioni.*

Molecula NaCl are o energie de disociere $D_e = 4,9$ eV, iar distanța internucleară de echilibru $R_0 = 2,36$ Å (Figura 3-2).

Din exemplul prezentat, rezultă că legătura ionică poate fi explicată clasic, prin interacțiunea electrostatică între doi ioni de sarcini opuse, de unde rezultă si numele legăturii, constituind prin aceasta un caz particular al legăturilor chimice. Nici un alt tip de legătură nu poate fi explicat folosind formalismul clasic.

Molecula fiind menținută legată prin legătură ionică, „capătul" cu nucleul Na reprezintă o regiune de sarcină electrică pozitivă, iar cel cu nucleul Cl, o regiune de sarcină electrică negativă. O moleculă ionică este o moleculă polară, deoarece are un moment electric de dipol permanent. De aici, rezultă cealaltă denumire, legătura ionică fiind cunoscută și ca *legătura heteropolară* (în latină *hetero* = diferit).

Legături ionice formează numai elementele chimice cu *electronegativitate* foarte diferită. Electronegativitatea poate fi descrisă drept capacitatea unui atom, legat într-o moleculă, de a atrage electronii participanți la legătura chimică și este legată de tendința atomilor de a forma ioni pozitivi sau negativi. Cea mai cunoscută scară cantitativă a electronegativității elementelor chimice a fost stabilită de Pauling, fiind utilizată pentru stabilirea valorilor reprezentate în tabelul periodic pentru fiecare element. Pe această scală, pe care toate elementele au electronegativitate pozitivă, fluorului, cel mai electronegativ element, i se atribuie electronegativitatea 4, iar litiul, aflat la celălalt capăt al aceleiași perioade, are electronegativitatea 1. Electronegativitatea elementelor chimice figurate în tabelul periodic crește, în general, de la stânga spre dreapta și scade de sus în jos (vezi Anexa 4). Combinațiile chimice ale elementelor din prima și penultima coloană a tabelului periodic sunt întotdeauna ionice (halogenuri ale metalelor alcaline, cum sunt KCl, LiBr

etc.), precum şi o parte a combinaţiilor formate între elementele din coloana a doua şi antepenultima coloană (oxizi, sulfizi etc. ai elementelor alcalino-pământoase, de exemplu CaO).

Să mai precizăm că legătura ionică nu este direcţională, deoarece fiecare ion participant la legătură are o configuraţie cu pături complete, cu simetrie sferică, ceea ce înseamnă că nu există direcţii preferenţiale în spaţiu.

Numărul de legături ionice pe care le poate forma un atom este limitat. Acesta depinde de configuraţia sa electronică, prin valorile potenţialului de ionizare corespunzător scoaterii succesive de electroni din atom. Bilanţul energetic este favorabil pentru formarea legăturilor ionice numai pentru acei câţiva (foarte puţini) electroni de pe subpăturile exterioare, care au energiile de ionizare într-un anumit interval de valori, ceea ce limitează numărul legăturilor ionice pe care le poate forma un atom.

3-2-4Legătura covalentă

Cel mai simplu exemplu de moleculă covalentă este molecula de hidrogen H_2, care rezultă prin combinarea a doi atomi de hidrogen. Legătura dintre doi atomi neutri, identici, este complet inexplicabilă în termeni clasici. Dacă încercăm să calculăm energiile necesare pentru a forma un ion pozitiv de hidrogen şi, respectiv, unul negativ, prin transferul unui electron de la un atom la celălalt şi adunăm la valorile obţinute valoarea energiei coulombiene de interacţiune dintre ioni, găsim că nu există nici o valoare a distanţei de separare dintre ioni pentru care energia totală să devină negativă. Mecanismul legăturii ionice nu poate în nici un caz explica formarea acestei molecule.

Faptul că sistemul atomic H_2 este o structură legată se explică cuantic prin proprietăţile funcţiei de undă electronice, prin intermediul căreia este descrisă densitatea de probabilitate şi astfel distribuţia de sarcină din sistem, atunci când cei doi atomi se apropie unul de celălalt. Aşa cum vom vedea în paragrafele următoare în detaliu, distribuţia rezultantă conduce la interacţiunea electrostatică, dar poate fi interpretată ca o punere în comun a electronilor de către cei doi atomi. Acest tip de legătură se numeşte covalentă.

Legătura covalentă se formează între atomi care au electronegativități relativ apropiate, însă în moleculele care conțin nuclee diferite, deși legătura este într-adevăr covalentă în cea mai mare proporție, aceasta este și parțial ionică. Legătura este strict covalentă numai în molecule care conțin nuclee identice, cum sunt moleculele H_2, O_2, N_2 etc. O moleculă strict covalentă este nepolară, deoarece nu are moment electric de dipol permanent. Din acest motiv, legătura covalentă este numită și *legătură homopolară* (în latină *homo* = același).

Legătura covalentă, la fel ca legătura ionică, prezintă o saturație, adică un atom interacționează numai cu un număr limitat de atomi. Saturația se datorează numărului limitat de electroni (sau vacanțe) de pe subpătura exterioară a atomului.

Spre deosebire de legătura ionică, legătura covalentă este *direcțională*. Pentru molecula H_2, această proprietate nu se manifestă, deoarece fiecare atom de hidrogen, separat, are o distribuție de sarcină cu simetrie sferică, astfel încât singura direcție definită în moleculă este cea care leagă cele două nuclee (axa internucleară), iar legătura covalentă se formează după această direcție, oricare ar fi ea. Însă în cazurile tipice, densitatea de probabilitate a electronilor de valență are o distribuție unghiulară care depinde de direcție, ceea ce conduce la selectarea de direcții preferențiale în spațiu pentru formarea legăturilor covalente. Proprietatea de direcționalitate a legăturii covalente se manifestă în proprietățile structurale ale moleculelor covalente, formând prin aceasta bazele chimiei organice.

Înainte de a trece la analiza detaliată a aspectelor legate de formarea legăturii chimice și structura moleculei, să subliniem că orice tip de legătură chimică se explică corect numai folosind formalismul cuantic, în care un rol fundamental în are principiul de excluziune.

BCU IAȘI - CHIMIE UNIVERSITARĂ

3-3 APROXIMAŢIA BORN-OPPENHEIMER

3-3-1 Separarea mişcării electronilor de mişcarea nucleelor

Descrierea moleculei este considerabil mai complicată faţă de studiul atomilor izolaţi, datorită numărului mare de constituenţi, dar mai ales datorită numărului mai mare de tipuri de mişcări care trebuie luate în considerare. În cazul atomilor, mişcarea nucleului se poate neglija, sau măcar aceasta poate fi descrisă simplu prin utilizarea masei reduse a sistemului. Desigur, pentru molecule, la fel ca pentru atomi, nu este necesar să luăm în considerare mişcarea de translaţie, deoarece este o mişcare a particulei libere şi nu este cuantificată. Însă nucleele unei molecule se pot deplasa unele în raport cu altele. Într-o moleculă, nucleele pot oscila faţă de poziţiile date de *configuraţia de echilibru, corespunzătoare energiei minime a moleculei*, iar întregul sistem se poate roti în jurul unor axe care trec prin centrul de masă al acestuia. Energia fiecăreia dintre aceste mişcări este cuantificată, rezultatul fiind un număr mult mai mare de niveluri energetice decât la atomi. Mai mult, diferitele tipuri de mişcări pot interacţiona sau se pot cupla, iar o analiză exactă trebuie să ia în considerare toate aceste aspecte.

Ecuaţia Schrödinger pentru o moleculă poate fi scrisă sub forma generală

$$\left\{\left[\sum_j\left(-\frac{\hbar^2}{2M_j}\Delta_j\right)+\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)\right]+\left[\sum_j\sum_{j'>j}\frac{Z_jZ_{j'}e^2}{4\pi\varepsilon_0R_{jj'}}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\sum_i\sum_j\left(-\frac{Z_je^2}{4\pi\varepsilon_0r_{ij}}\right)+\sum_i\sum_{i'>i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_{ii'}}\right]\right\}\Psi=E\Psi \qquad (3\text{-}3)$$

unde semnificaţiile termenilor sunt

Ψ - funcţia de undă totală, care depinde de coordonatele spaţiale ale tuturor nucleelor şi electronilor din moleculă,

E - energia totală a întregii molecule,

$-\frac{\hbar^2}{2M_j}\Delta_j$ - operator energie cinetică pentru nucleul j, de masa M_j,

$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i$ - operator energie cinetică pentru electronul i, de masă m,

$\frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{jj'}}$ - energie potențială de interacțiune electrostatică între nucleele j și j', de sarcină Z_j și, respectiv, $Z_{j'}$, aflate la distanța $R_{jj'}$ unul de altul,

$-\frac{Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$ - energie potențială de interacțiune electrostatică între nucleul j, de sarcină Z_j, și electronul i, aflați la distanța r_{ij} unul de altul,

$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ii'}}$ - energie potențială de interacțiune electrostatică între electronii i și i', aflați la distanța $r_{ii'}$ unul de altul.

În ecuația (3-3), sumările după j și i se fac pentru toate nucleele și, respectiv, toți electronii din moleculă. În această expresie, sunt luate în considerare numai interacțiunile electrostatice, fiind cele mai puternice din sistem.

Este evident că ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată decât dacă problema este simplificată prin utilizarea unor aproximații. Simplificarea se poate face deoarece masa electronului este mult mai mică față de cea a nucleelor (diferența este de minimum trei ordine de mărime), în timp de forțele care acționează asupra celor două categorii de particule au valori comparabile. În consecință, mișcarea nucleelor este mult mai lentă față de cea a electronilor și are loc într-o regiune spațială mult mai restrânsă, astfel încât se poate considera că nucleele ocupă poziții aproximativ fixe în moleculă. Acest lucru poate fi pus în evidență în mod direct prin experimente de difracție a neutronilor în urma ciocnirilor cu molecule. Neutronii, care nu au sarcină electrică, nu interacționează cu electronii, dar interacționează puternic, prin intermediul forțelor nucleare, cu fiecare dintre nucleele moleculei. În urma unor astfel de experimente, s-au putut determina distanțele internucleare de echilibru în molecule biatomice (de exemplu, $R_0 = 0{,}74$ Å pentru H_2 și 1,21 Å pentru O_2), sau structura unor molecule poliatomice (de exemplu, atomul de carbon din molecula de metan CH_4 se găsește în centrul unui tetraedru regulat, iar atomii de

hidrogen în vârfuri). De asemenea, măsurători spectroscopice asupra spectrelor moleculelor, subiect care va fi prezentat detaliat în Capitolul 4, confirmă că energiile asociate mişcării electronilor şi diferitelor mişcări ale nucleelor au ordine de mărime foarte diferite, astfel încât pot fi luate în considerare separat.

Separarea mişcării electronilor de mişcarea nucleelor în ecuaţia Schrödinger pentru o moleculă se face utilizând *aproximaţia Born-Oppenheimer*, numită şi *aproximaţia adiabatică*. Această aproximaţie propune separarea variabilelor, prin scrierea funcţiei de undă totale Ψ ca produsul dintre o funcţie de undă electronică ψ_e şi o funcţie de undă care descrie mişcarea nucleelor ψ_N, sub forma

$$\Psi = \psi_e \psi_N \qquad (3\text{-}4)$$

Mişcarea nucleelor fiind foarte lentă în comparaţie cu mişcarea electronilor, se consideră că funcţia de undă electronică este slab afectată de modificările lente ale poziţiilor şi impulsurilor nucleelor, astfel încât este capabilă să se ajusteze cvasistatic la mişcările nucleare (de aici, rezultă denumirea de *aproximaţie adiabatică*). Mişcarea electronilor este descrisă atunci ca având loc într-un câmp creat de nucleele fixe.

Astfel, *funcţiile de undă şi energiile stărilor electronice staţionare ale moleculei se determină considerând nucleele fixe. Valorile proprii ale energiei asociate stărilor electronice ale moleculei, găsite în aproximaţia nucleelor fixe, joacă apoi rolul unui potenţial efectiv în care are loc mişcarea nucleelor, care este rezolvată ca problemă separată.* În acest caz, în funcţia (3-4), ψ_N *conţine numai coordonatele nucleelor*, iar ψ_e *are ca variabile coordonatele electronilor şi conţine coordonatele nucleelor doar ca parametri.* Descrierea, deşi poate părea ambiguă şi dificil de utilizat, este singura care permite perceperea cantitativă a stărilor de mişcare într-o moleculă.

Să exemplificăm rezultatele obţinute, folosind aproximaţia Born-Oppenheimer pentru cea mai simplă structură moleculară şi anume ionul molecular de hidrogen H_2^+.

3-3-2Aproximaţia Born-Oppenheimer pentru ionul molecular de hidrogen H_2^+

H_2^+ reprezintă cea mai simplă structură moleculară, formată din „minimul" cerut de definiţia moleculei şi anume două nuclee şi un singur electron. În H_2^+ cele două nuclee sunt identice, fiind constituite din câte un singur proton (nucleul atomului de hidrogen). O reprezentare schematică este făcută în Figura 3-4, unde a şi b sunt cele două nuclee, de sarcină +e, electronul are sarcina -e, r_a şi r_b sunt coordonatele electronului faţă de nucleul a, respectiv, b, iar R este distanţa internucleară.

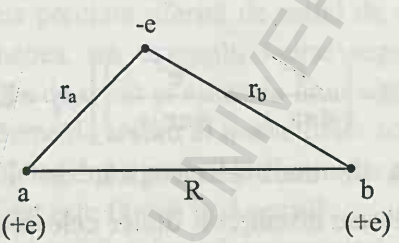


Figura 3-4 Reprezentare schematică a constituenţilor ionului molecular H_2^+

Ecuaţia Schrödinger are forma

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_a-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_b-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)+\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_a}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_b}\right)\right]\Psi=E\Psi \qquad (3\text{-}5)$$

unde Ψ este funcţia de undă totală, E energia totală a întregii molecule, $-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_a$ şi $-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_b$ operatori energie cinetică pentru nucleul a şi, respectiv, b (M fiind masa unui nucleu), $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ operator energie cinetică pentru electron (m este masa electronului), iar termenii $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$, $-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a}$

BOJAI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi $-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b}$ descriu interacţiunile electrostatice între cele trei particule încărcate.

Să utilizăm aproximaţia Born-Oppenheimer şi să considerăm că cele două nuclee, aflate la o distanţă internucleară R, sunt fixe. În această ipoteză, termenii asociaţi mişcării nucleelor, adică operatorii energie cinetică, sunt eliminaţi. Rezultă atunci următoarea ecuaţie, care descrie mişcarea unicului electron în câmpul creat de nucleele fixe

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_a}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_b}\right)\right]\psi_e = E\psi_e \qquad (3\text{-}6)$$

sau

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_a}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_b}\right)\right]\psi_e = E_e\psi_e \qquad (3\text{-}7)$$

unde ψ_e este funcţia de undă electronică, iar E_e este energia pur electronică, corespunzătoare distanţei R dintre cele două nuclee, dată de

$$E_e = E-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \qquad (3\text{-}8)$$

Rezolvarea ecuaţiei (3-7) conduce la obţinerea funcţiilor proprii ψ_e şi a valorilor proprii E_e pentru stările staţionare ale electronului în ionul molecular H_2^+. Energia totală a moleculei se calculează apoi ca suma dintre energia electronică şi energia coulombiană de respingere dintre nuclee, pentru diferite distanţe internucleare R, ca

$$E = E_e+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \qquad (3\text{-}9)$$

Sistemul este legat dacă energia totală E trece printr-un minim pentru o anumită valoare R_0 a distanţei de separare internucleară. Este evident că în această descriere se consideră că stările electronice ale moleculei sunt slab perturbate de modificările distanţei R, deoarece au loc suficient de lent pentru ca funcţiile de undă electronice ψ_e să se ajusteze cvasistatic şi energiile electronice E_e să rămână aceleaşi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația (3-7) este unică, deoarece permite obținerea de soluții exacte. Aceasta se datorează simplității extreme a structurii descrise. Rezolvarea pe care o vom descrie în cele ce urmează nu permite extinderea şi la alte molecule mai complicate, în cazul cărora sunt necesare metode aproximative de calcul. Singurele structuri moleculare pentru care se pot obține soluții exacte sunt ionii moleculari biatomici, chiar cu nuclee diferite, dar care conțin un singur electron. Situația este analoagă celei din cazul atomilor, unde rezolvarea exactă a ecuației Schrödinger este posibilă numai pentru ionii hidrogenoizi.

Rezultatele exacte obținute pentru H_2^+ pot fi utilizate pentru a verifica rezultate obținute prin metode aproximative de studiu al moleculelor şi a estima precizia oferită de astfel de metode. Acest sistem simplu este, de asemenea, un exemplu foarte sugestiv pentru a ilustra corelația dintre funcțiile de undă şi simetria unui sistem atomic. De altfel, una din metodele moderne de studiu al moleculelor se bazează în întregime pe clasificarea moleculelor după proprietăților lor de simetrie. O prezentare separată a acestui subiect este făcută în Anexa 2.

Ecuația (3-7) se rezolvă folosind aşa-numitul sistem de coordonate eliptice, reprezentat în Figura 3-5.

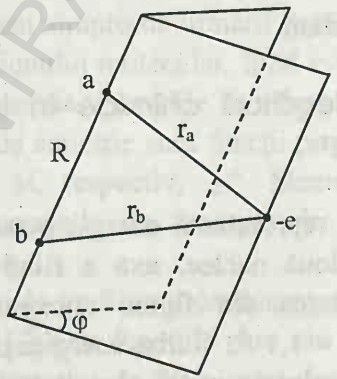


Figura 3-5 Sistemul de coordonate eliptice asociat ionului molecular H_2^+

Coordonatele eliptice sunt

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi \qquad (3\text{-}10)$$

unde μ şi ν sunt două coordonate de poziţie în planul determinat de poziţiile electronului şi a celor două nuclee, iar φ este unghiul format de acest plan cu un plan de referinţă care conţine axa internucleară. Sistemul de coordonate (3-9) este propus în corelaţie cu simetria câmpului de forţe din sistemul H_2^+. Câmpul electric creat de cele două nuclee în molecula biatomică are simetrie cilindrică (sau axială), având axa internucleară (dată de direcţia dreptei care uneşte cele două nuclee, numită, pe scurt, *axa moleculei*), ca axă de simetrie de rotaţie C_∞ (vezi Anexa 2). Variabila direct asociată acestui tip de simetrie este coordonata unghiulară φ.

Introducerea coordonatelor eliptice permite rezolvarea ecuaţiei (3-7) prin separarea variabilelor. Soluţia se scrie ca un produs de funcţii care depind fiecare de o singură coordonată

$$\psi_e = M(\mu)N(\nu)\Phi(\varphi) \qquad (3\text{-}11)$$

iar ecuaţia (3-7) se separă în trei ecuaţii independente, câte una corespunzătoare fiecărei variabile. Rezolvarea ecuaţiilor conduce la obţinerea valorilor proprii E_e şi a funcţiilor proprii ψ_e care descriu stările staţionare ale electronului în H_2^+. Nu vom detalia modul în care se obţin soluţiile ecuaţiei Schrödinger pentru ionul molecular H_2^+, însă vom demonstra proprietăţile funcţiilor de undă ψ_e în corelaţie cu proprietăţile de simetrie ale acestui sistem.

3-3-3 Formarea legăturii chimice în ionul molecular de hidrogen H_2^+

În Figura 3-6 este reprezentată energia potenţială a electronului în câmpul creat de cele două nuclee, axa z fiind dată de direcţia axei internucleare. Reprezentarea din figură corespunde unei distanţe de separare internucleară R = 1,1 Å. Curba energiei potenţiale este simetrică faţă de un plan perpendicular pe axa z, care trece prin centrul acestei axe, deoarece energia potenţială este suma a două potenţiale coulombiene identice, centrate fiecare la câte un capăt al axei internucleare

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_a} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_b} \qquad (3\text{-}12)$$

Mişcarea electronului în acest potenţial are aceeaşi simetrie, de unde rezultă că densitatea de probabilitate electronică $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ are valori egale în puncte situate de o parte şi de alta a planului de simetrie, la distanţe egale faţă de acesta, adică

$$|\psi(-z)|^2 = |\psi(z)|^2 \qquad (3\text{-}13)$$

unde originea axei z corespunde centrului moleculei.

Singurele funcţii de undă care îndeplinesc condiţia (3-13) sunt cele pentru care

$$\psi_g(-z) = \psi_g(z) \qquad (3\text{-}14)$$

sau

$$\psi_u(-z) = -\psi_u(z) \qquad (3\text{-}15)$$

Funcţiile notate ψ_g şi ψ_u se numesc *pară*, respectiv, *impară*, în raport cu *reflexia* faţă de planul de simetrie al moleculei perpendicular pe axa z, care trece prin centrul acestei axe. Indicii „g" şi „u" provin din denumirile în limba germană (*gerade* = par, respectiv, *ungerade* = impar). Riguros, operaţia de simetrie în raport cu care se definesc funcţiile pare şi impare este inversiunea faţă de centrul de simetrie al moleculei. Moleculele biatomice cu nuclee identice, cum este H_2^+, au centru de simetrie, însă discuţia anterioară este mai simplu de urmărit dacă se raţionează în raport cu planul de simetrie al ionului molecular, fiind evident valabilă şi pentru centrul de simetrie al acestuia. Funcţiile cu simetrie definită în raport cu reflexia faţă de un plan de simetrie sunt funcţii pozitive sau negative şi se notează cu indicii „+" şi, respectiv, „-". Elementele de simetrie ale sistemelor atomice şi corelaţia cu funcţiile de undă electronice sunt discutate detaliat în Anexa 2.

Rezultă că funcţiile de undă care descriu corect un sistem atomic de tipul ionului molecular H_2^+ sunt funcţiile pare sau impare, fiind singurele care respectă simetria câmpului de forţe creat de nucleele din moleculă. Rezolvarea ecuaţiei Schrödinger (3-7) pentru H_2^+ conduce, într-adevăr, la găsirea unor funcţii de undă care au proprietăţile descrise. În figura 3-7 sunt reprezentate funcţiile de undă normate, pară ψ_g şi impară ψ_u, pentru primele două stări staţionare ale H_2^+. Să facem observaţia că, în apropierea fiecărui nucleu, ambele funcţii de undă scad exponenţial cu distanţa faţă de

nucleu, la fel ca funcția de undă care descrie electronul în atomul de hidrogen aflat în stare fundamentală.

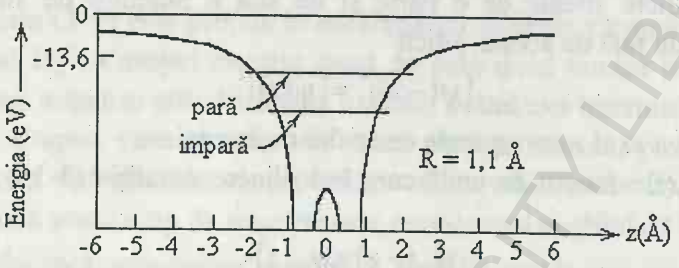


Figura 3-6 Energia potențială și primele două niveluri energetice ale electronului în H_2^+, pentru o distanță internucleară R = 1,1 Å (energia potențială este calculată în punctele aflate pe axa internucleară)

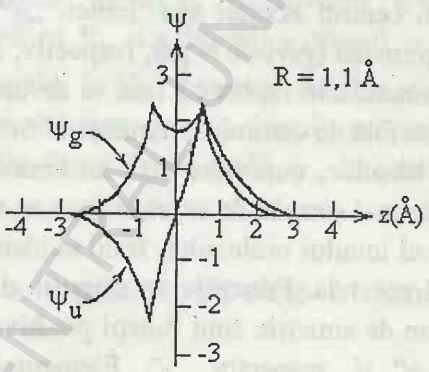


Figura 3-7 Funcțiile de undă pară și impară corespunzătoare primelor două niveluri energetice ale electronului în H_2^+ (calculate în punctele aflate pe axa internucleară)

Este important de observat că funcția impară *trebuie* să se anuleze în origine, adică în centrul axei internucleare, $\psi_u(0)=0$, deoarece numai astfel se îndeplinește condiția $\psi_u(0)=-\psi_u(0)$. În schimb, funcția pară nu este supusă unei astfel de constrângeri, astfel încât, dimpotrivă, ψ_g are o valoare relativ ridicată pentru z = 0. Datorită acestei proprietăți, electronul

aflat în starea descrisă de ψ_u va „evita", foarte probabil, zona centrală a moleculei, deoarece densitatea de probabilitate este foarte mică în această regiune şi chiar prezintă un plan nodal (se anulează) pentru z = 0. Şi cum funcţiile de undă sunt normate (integrala pe tot spaţiul $\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$), rezultă că densitatea de probabilitate este mare în regiunile aflate în exteriorul nucleelor. În regiunile din exterior, electronul este mai slab legat în sistem (vezi formula (3-12)), mai exact acesta tinde să rămână legat de un singur nucleu. În comparaţie, electronul aflat în starea cu o densitate de probabilitate descrisă de funcţia pară se găseşte cu probabilitate mare în regiunea dintre nuclee. În această regiune, electronul este puternic legat de *ambele* nuclee şi poate asigura formarea legăturii chimice în H_2^+.

Cele două niveluri energetice ale electronului, de energie E_c, corespunzătoare stărilor descrise de ψ_g şi ψ_u, sunt reprezentate în Figura 3-6, împreună cu energia potenţială. Aşa cum rezultă şi din discuţia făcută, starea cu energia cea mai joasă corespunde funcţiei de undă pare. În Figura 3-8, este reprezentată energia totală a ionului molecular H_2^+, calculată ca suma dintre energia electronului E_c şi energia de respingere coulombiană între nuclee, în funcţie de distanţa internucleară R, conform relaţiei (3-9), pentru cele două stări descrise. Legătura se formează şi structura moleculară rezultantă este stabilă numai pentru starea descrisă de funcţia de undă electronică pară.

Diagrama energetică este în concordanţă cu reprezentările densităţii de probabilitate a electronului pentru cele două stări, $|\psi_g|^2$ şi $|\psi_u|^2$, din Figura 3-9. Pe aceeaşi figură, apare ca referinţă densitatea de probabilitate pentru un sistem de doi atomi de hidrogen separaţi la distanţă mare (astfel încât să nu interacţioneze). $|\psi_a|^2$ este densitatea de probabilitate a atomului de hidrogen cu nucleul a, în stare fundamentală, iar $|\psi_b|^2$ cea a atomului cu nucleul b.

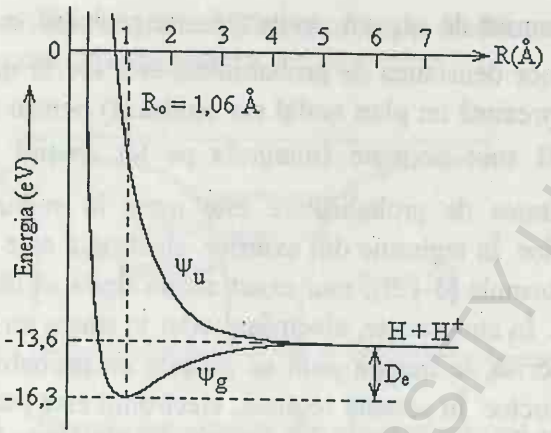


Figura 3-8 Energia totală a ionului molecular H_2^+ în primele două stări staționare, în funcție de distanța de separare internucleară

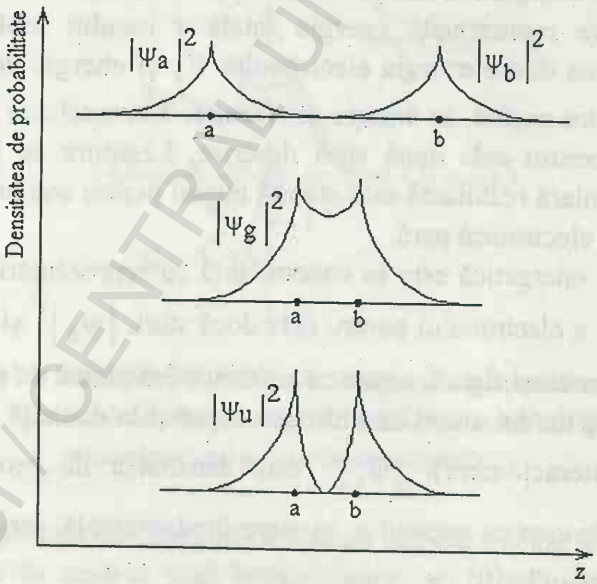


Figura 3-9 Densitatea de probabilitate a electronului în primele două stări staționare ale ionului molecular H_2^+, în funcție de distanța de separare internucleară, având ca referință electronul în atomul de hidrogen în stare fundamentală

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru R foarte mare, electronul rămâne legat de un singur nucleu, iar sistemul devine $H + H^+$, adică disociază într-un atom de hidrogen şi un proton (nucleu de hidrogen). Electronul se găseşte pe starea de cea mai joasă energie a atomului de hidrogen, iar cum energia de respingere dintre H şi H^+ este neglijabilă, valoarea obținută este binecunoscuta $E_H = -13{,}6\,eV$, adică energia stării fundamentale a atomului de hidrogen. Toate curbele de energie ale H_2^+ tind asimptotic către această valoare pentru $R \to \infty$.

Pentru starea descrisă de funcția pară, energia totală scade cu scăderea lui R şi devine mai mică decât energia sistemului disociat. Explicația este că electronul aflat în starea descrisă de ψ_g tinde să se afle între cele două nuclee, pentru distanțe de separare relativ medii între acestea, aşa cum arată densitatea de probabilitate din Figura 3-9, astfel încât distanța sa față de oricare dintre nuclee este mai mică decât distanța internucleară. În acest caz, energia de legătură, datorată atracției exercitate asupra electronului aflat deja în vecinătatea unuia dintre nuclee, devine negativă mai rapid decât energia datorată respingerii dintre nuclee, atunci când acestea se apropie la distanță mică.

Pe măsură ce R continuă să scadă, energia totală trece printr-un minim, după care începe să crească rapid. Procesul are loc deoarece la limită, pentru $R \to 0$, sistemul devine analog ionului He^+, iar energia de legătură a electronului atunci când nucleele „se suprapun" nu poate fi mai mică decât energia stării fundamentale a ionului He^+ (vezi formula (2-38))

$$E = E_{n_1=1} + E_{n_2\to\infty} = Z^2 E_H = -54{,}4\,eV \qquad (3\text{-}16)$$

în timp ce energia de respingere internucleară creşte continuu, pe măsură ce R scade. Evident, cele două nuclee nu se pot suprapune niciodată.

În starea descrisă de ψ_g ionul H_2^+ este legat prin legătură covalentă. Distanța de separare internucleară de echilibru este $R_0 = 1{,}06$ Å, iar energia de disociere $D_e = 2{,}65$ eV. Valorile măsurate experimental sunt în acord cu estimările teoretice rezultate din ecuația (3-7).

La temperaturi nu prea ridicate practic toți ionii moleculari H_2^+ se găsesc în starea descrisă de ψ_g, care este *starea fundamentală* pentru H_2^+, iar energia acestora este reprezentată prin porțiunea de curbă, din Figura 3-8, apropiată de minim.

Datorită valorilor foarte mici ale energiei de legătură a electronului pentru starea impară, energia totală în moleculă nu are un minim pentru nici o valoare a lui R. Energia totală în sistem creşte continuu pe măsură ce R scade, deoarece energia de respingere dintre nuclee creşte foarte rapid, iar electronul nu o poate compensa, pentru că se găseşte cu probabilitate foarte mică în regiunea centrală a moleculei, acolo unde ar putea „lega" ambele nuclee. Această evoluţie este caracteristică pentru *stările nelegate* ale unei molecule biatomice. Energia sistemului este mai mare decât cea corespunzătoare sistemului disociat pentru orice valoare a distanţei internucleare R, iar starea este *instabilă*. O moleculă, adusă într-o astfel de stare printr-un proces oarecare de excitare, disociază în constituenţii săi atomici.

Electronul aflat în starea descrisă de ψ_g este numit *electron de legătură*, iar cel aflat în starea descrisă de ψ_u este *electron de antilegătură*. Aceste noţiuni nu au o semnificaţie deosebită în cazul sistemului H_2^+, pentru care unicul electron poate fi de legătură sau de antilegătură, după starea în care se găseşte. Însă, în cazul sistemelor complexe, noţiuni ca *electroni* sau *orbitali de legătură, de antilegătură* sau *de nelegătură* (neparticipanţi la legătură) au o mare importanţă.

Observaţie: Denumirea de orbital se referă la starea cuantică orbitală (spaţială) a electronului, descrisă prin funcţia de undă orbitală, care determină distribuţia spaţială a densităţii de probabilitate.

Starea descrisă de ψ_u reprezintă *prima stare excitată* pentru H_2^+. Desigur, H_2^+ are şi alte stări excitate, de energie mai ridicată, dar toate sunt stări pare sau impare, în acord cu simetria câmpului de forţe din sistem. Aceste stări sunt stabile sau nu, după cum energia sistemului trece sau nu printr-un minim pentru o anumită valoare R_0.

3-4 STĂRI ELECTRONICE ALE MOLECULEI BIATOMICE

3-4-1 Stările electronului în molecula biatomică

Stările electronice ale moleculelor nu mai pot fi clasificate după valorile momentului cinetic orbital $\vec{L}$, aşa cum se procedează în cazul atomilor. Deoarece forţa care acţionează asupra electronilor într-o

moleculă nu este o forță centrală (de exemplu, într-o moleculă biatomică există două nuclee care exercită fiecare o forță de atracție), momentul cinetic orbital $\vec{L}$ nu se conservă. În formalismul matematic al mecanicii cuantice, funcțiile proprii ale hamiltonianului sistemului (operatorul energie totală) nu sunt funcții proprii și pentru $\hat{L}^2$, unde $\hat{L}$ este operatorul moment cinetic. Într-o moleculă biatomică, însă, distribuția de sarcină are simetrie de rotație în raport cu axa care trece prin cele două nuclee (simetrie cilindrică sau axială), care devine axa z (vezi Anexa 2), astfel încât componenta momentului cinetic orbital după această axă, L_z, se conservă. În acest caz, funcțiile proprii ale hamiltonianului sunt funcții proprii și pentru $\hat{L}_z^2$, iar valorile proprii ale lui L_z sunt multipli întregi de $\hbar$ (unitatea elementară de moment cinetic). Această proprietate permite o descriere a stărilor electronice ale moleculei biatomice în analogie cu cea făcută pentru atomi. Vom relua câteva dintre relațiile prezentate în Capitolul 1 pentru a ușura urmărirea raționamentului.

Momentul cinetic orbital $\vec{l}$ al electronului în atom este cuantificat prin relația

$$\left|\vec{l}\right| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar \qquad (3\text{-}17)$$

unde l este un număr cuantic care ia valori

$$l = 0, 1, 2 \ldots n-1 \qquad (3\text{-}18)$$

iar stările electronului în atom sunt notate cu simboluri asociate valorilor numărului cuantic l, conform Tabelului 1-2.

Componenta momentului cinetic după axa z este descrisă prin relația

$$\left|\vec{l}_z\right| = m_l \hbar \qquad (3\text{-}19)$$

unde numărul cuantic m_l poate lua 2l+1 valori pentru un l dat

$$m_l = l, l-1 \ldots -l \qquad (3\text{-}20)$$

Pentru un electron dintr-o moleculă biatomică, relația (3-17) nu mai este valabilă, însă este valabilă o relație de tipul (3-19) pentru componenta momentului cinetic după axa z, datorită simetriei de rotație în raport cu această axă.

Componenta momentului cinetic după axa z și numărul cuantic corespunzător, pentru electronul aflat în molecula biatomică, se notează cu simboluri cu literă mică din alfabetul grecesc, în corespondență cu notațiile

cu literă mică din alfabetul latin folosite pentru electronul din atom. Relația care definește componenta momentului cinetic după axa z (axa internucleară) în molecula biatomică este

$$\left|\vec{\lambda}\right| = \lambda\hbar \tag{3-21}$$

unde λ este un număr cuantic care ia valori întregi

$$\lambda = 0, 1, 2 \ldots \tag{3-22}$$

iar notațiile stărilor electronului, în corespondența descrisă, cunoscute și sub numele de *notații spectroscopice*, sunt prezentate în Tabelul 3-1.

Tabel 3-1 Notații spectroscopice ale stărilor electronului în atom și în molecula biatomică, în funcție de valorile numerelor cuantice l și, respectiv, λ

Atom	l	0	1	2	3	4	...
	Notație	s	p	d	f	g	...
Molecula biatomică	λ	0	1	2	3	4	...
	Notație	σ	π	δ	φ	γ	...

Numărul cuantic λ apare, de altfel, în partea unghiulară a funcției de undă electronice, ($\Phi(\varphi)$ în relația (3-11) pentru ionul molecular H_2^+), fiind evident asociat cu simetria de rotație a sistemului în raport cu axa internucleară. Valorile sale rezultă din condițiile care trebuie îndeplinite de soluțiile ecuației Schrödinger. Acest număr cuantic este corespondentul numărului cuantic $|m_l|$ de la atom.

Să mai notăm că direcția axei z este dată de direcția axei internucleare, însă sensul acestei axe nu este definit (există o direcție privilegiată, selectată în spațiu, dar nu există un sens privilegiat după această direcție). Inversarea sensului axei z înseamnă doar inversarea sensului de mișcare al electronilor, fără a modifica energia acestora. Numărul cuantic $\lambda \geq 0$ definește mărimea momentului cinetic după axa z, însă pentru orice $\lambda \neq 0$, componenta momentului cinetic orbital după axa z poate avea două sensuri, corespunzătoare lui $+\lambda$ și, respectiv, $-\lambda$.

3-4-2Modelul vectorial al moleculei biatomice

Momentele cinetice asociate unui electron sunt utilizate pentru a descrie „învelişul electronic" al unei molecule biatomice care conţine mai mulţi electroni, pe baza unui model analog modelului vectorial pentru atomii cu mai mulţi electroni (vezi paragraful 1-4-4). Modelul vectorial permite descrierea stărilor unui sistem atomic cu ajutorul momentelor cinetice rezultante, obţinute prin compunerea vectorială a momentelor cinetice ale tuturor electronilor din acel sistem. În cazul atomului cu mai mulţi electroni, momentul cinetic orbital rezultant este rezultatul compunerii momentelor orbitale $\vec{l}_i$ ale tuturor electronilor din atom

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \qquad (3\text{-}23)$$

fiind descris prin relaţia valabilă într-un câmp cu simetrie sferică

$$\left|\vec{L}\right| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar \qquad (3\text{-}24)$$

unde numărul cuantic L ia un ansamblu de valori în funcţie de valorile numerelor cuantice l_i ale electronilor din acel atom. Componenta momentului cinetic orbital rezultant după axa z este descrisă prin

$$\left|\vec{L}_z\right| = m_L \hbar \qquad (3\text{-}25)$$

unde numărul cuantic m_L poate lua 2L+1 valori pentru un L dat

$$m_L = L, L-1 \ldots -L \qquad (3\text{-}26)$$

Analog, momentul cinetic orbital rezultant pentru o moleculă biatomică ce conţine mai mulţi electroni se obţine prin compunerea vectorială a momentelor cinetice ale tuturor electronilor săi, cu diferenţa că, în acest caz, numai componentele după axa internucleară au valori determinate, astfel încât vectorii corespunzători au toţi aceeaşi direcţie.

Notaţiile momentelor cinetice şi ale numerelor cuantice pentru molecula biatomică cu mai mulţi electroni sunt simboluri cu majusculă din alfabetul grecesc, în corespondenţă cu notaţiile din alfabetul latin din cazul atomilor. Astfel, momentul cinetic orbital rezultant al electronilor din moleculă, după axa internucleară (axa z), notat cu $\vec{\Lambda}$, este

$$\vec{\Lambda}=\sum_i \vec{\lambda}_i \tag{3-27}$$

unde sumarea se face pentru toți electronii, având fiecare un moment cinetic $\vec{\lambda}_i$, de mărime $\left|\vec{\lambda}_i\right|=\lambda_i\hbar$ și este cuantificat prin relația

$$\left|\vec{\Lambda}\right|=\Lambda\hbar \tag{3-28}$$

unde Λ este un număr cuantic care ia valori în funcție de valorile numerelor cuantice λ_i.

În cazul a doi electroni, având numerele cuantice λ_1 și λ_2, numărul cuantic rezultant ia valorile

$$\Lambda=\lambda_1+\lambda_2\,,\ \left|\lambda_1-\lambda_2\right| \tag{3-29}$$

deoarece, așa cum am arătat, pentru orice $\lambda_i\neq 0$, componenta momentului cinetic orbital al unui electron după axa z poate avea două sensuri, corespunzătoare lui $+\lambda_i$ și, respectiv, $-\lambda_i$. Combinațiile posibile pentru doi electroni sunt $(+\lambda_1+\lambda_2)$, $(+\lambda_1-\lambda_2)$, $(-\lambda_1+\lambda_2)$ și $(-\lambda_1-\lambda_2)$, iar cum $\Lambda\geq 0$ rezultă cele două valori din (3-29).

Stările electronice ale moleculei biatomice sunt notate prin simboluri din alfabetul grecesc asociate valorii numărului cuantic Λ, în corespondență cu notațiile din alfabetul latin folosite pentru atomi, ca în Tabelul 3-2.

Momentul cinetic total al moleculei se obține prin compunerea momentului cinetic orbital rezultant și a momentului cinetic de spin rezultant. Spinul este o proprietate intrinsecă a electronului, care nu depinde de simetria câmpului de forțe care acționează în sistem, fiind descris, în același mod, pentru orice sistem atomic care conține mai mulți electroni.

Tabel 3-2 Notații spectroscopice ale stărilor electronice ale atomului și ale moleculei biatomice, în funcție de valorile numerelor cuantice L și respectiv Λ

Atom	l	0	1	2	3	4	...
	Notație	S	P	D	F	G	...
Molecula biatomică	Λ	0	1	2	3	4	...
	Notație	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...

Momentul cinetic de spin rezultant $\vec{S}$ al electronilor dintr-un sistem atomic se obține prin compunerea vectorială a momentelor de spin individuale $\vec{s}_i$

$$\vec{S}=\sum_i \vec{s}_i \tag{3-30}$$

unde

$$\vec{s}_i=\sqrt{s(s+1)}\hbar \tag{3-31}$$

cu $s=\frac{1}{2}$ pentru fiecare electron. Momentul rezultant este cuantificat prin relația

$$\left|\vec{S}\right|=\sqrt{S(S+1)} \tag{3-32}$$

Numărul cuantic de spin S are valori care depind de numărul electronilor din sistem.

Componenta după axa z a momentului cinetic de spin este dată de

$$\left|\vec{S}_z\right|=m_S\hbar \tag{3-33}$$

unde numărul cuantic m_S poate lua 2S+1 valori pentru un S dat

$$m_S=S,S-1\ldots-S \tag{3-34}$$

În cazul moleculei biatomice, toate relațiile care descriu spinul rămân valabile, însă cu o diferență de notație. Componenta spinului după axa z şi numărul cuantic corespunzător se notează, la fel cum s-a procedat pentru momentul orbital, cu simbolurile corespondente din alfabetul grecesc. Componenta spinului după axa moleculei este

$$\left|\vec{\tilde{\Sigma}}\right|=\tilde{\Sigma}\hbar, \tag{3-35}$$

cu numărul cuantic

$$\tilde{\Sigma}=S,S-1\ldots-S \tag{3-36}$$

Observație: Notația $\tilde{\Sigma}$ cu simbolul suplimentar ~ („tilda“) este utilizată pentru a evita abuzul de notație cu simbolul Σ corespunzător stării electronice având $\Lambda=0$ (vezi Tabelul 3-2).

Deoarece în molecula biatomică momentul cinetic orbital este determinat numai pentru direcția axei internucleare, momentul cinetic total

al moleculei, notat cu simbolul $\vec{\Omega}$, este determinat tot numai pentru această direcție şi se obține prin compunerea componentelor după axa z ale momentelor cinetice orbital şi de spin

$$\vec{\Omega}=\vec{\Lambda}+\vec{\tilde{\Sigma}} \tag{3-37}$$

fiind descris de relația

$$\left|\vec{\Omega}\right|=\Omega\hbar \tag{3-38}$$

unde Ω este un număr cuantic. Deoarece toți vectorii au aceeaşi direcție, relația (3-37) se reduce la o sumare algebrică a numerelor cuantice care definesc momentele cinetice

$$\Omega=\Lambda+\tilde{\Sigma} \tag{3-39}$$

Mărimea $2S+1$ se numeşte *multiplicitate de spin*, iar stările electronice ale moleculei biatomice se notează, în analogie cu notația ${}^{2S+1}[L]_J$ din cazul atomilor, prin

$${}^{2S+1}[\Lambda]_\Omega \tag{3-40}$$

unde $[\Lambda]$ este simbolul corespunzător numărului cuantic Λ (conform Tabelului 3-2), Ω este numărul cuantic al momentului cinetic total, iar $2S+1$, multiplicitatea de spin.

Reprezentarea vectorială a momentelor cinetice pentru o moleculă biatomică este făcută în Figura 3-10.

Faptul că sensul axei z nu este definit conduce la degenerarea stărilor electronice ale moleculei biatomice, fără a modifica însă descrierea sistemului. Inversarea sensului axei z înseamnă inversarea sensului de mişcare al electronilor. Într-un câmp electric, inversând sensul de mişcare a electronilor, energia sistemului nu se modifică, dar numărul cuantic Λ îşi schimbă semnul, devenind $-\Lambda$. În molecula biatomică, stările care au aceeaşi energie, dar diferă prin numărul cuantic Λ, sunt stări degenerate. Astfel, stările Π, Δ, Φ ..., pentru care $\Lambda\neq 0$, sunt degenerate şi sunt dubleți, deoarece în aceste stări corespunde o aceeaşi energie pentru Λ şi $-\Lambda$, în timp ce starea Σ, pentru care $\Lambda=0$, este nedegenerată şi este singlet.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

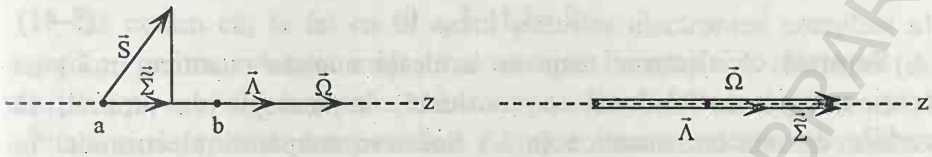


Figura 3-10 Reprezentarea vectorială a momentelor cinetice pentru molecula biatomică

3-4-3Configuraţia electronică a moleculei biatomice

Stările electronilor în molecula biatomică pot fi descrise făcând o corespondență cu stările ocupate de electroni în atomii constituenți înainte de interacțiunea care conduce la formarea moleculei. Pentru aceasta sunt foarte utile aşa-numitele diagrame de corelație, mai cunoscute sub numele de diagrame ale orbitalilor moleculari, care descriu modul în care orbitalii moleculari rezultă din orbitalii atomici. O discuție despre aceste reprezentări va fi făcută în paragraful 3-5-3, unde sunt date exemple pentru molecule biatomice cunoscute. Configurațiile electronice ale moleculelor sunt în directă corelație cu diagramele orbitalilor moleculari, de aceea recomandăm reluarea elementelor prezentate în acest paragraf după parcurgerea paragrafului 3-5-3.

Configurația electronică a moleculei biatomice poate fi scrisă asemănător cu cea a atomului, ținând cont de numerele cuantice asociate stărilor electronului în moleculă. Configurațiile electronice ale atomilor se scriu, după cum ştim, prin specificarea numerelor cuantice n şi l ale tuturor electronilor constituenți, unde l ia un ansamblu de valori în funcție de n.

Stările cuantice ale electronului în molecula biatomică, ce determină configurația electronică a acesteia, sunt definite, de asemenea, prin două numere cuantice. Primul este un număr întreg, analog numărului cuantic n din cazul atomilor şi poate fi notat de exemplu tot n, însă poate fi pus în corelație cu numărul n al electronului în atom numai pentru anumite tipuri de molecule. Cel de al doilea este numărul cuantic λ, corespondentul lui $|m_l|$ din cazul atomului şi ia valori în mod asemănător cu acesta. Din condiția (3-20) rezultă că un electron, caracterizat în atomul izolat de un număr cuantic l, se poate găsi în molecula biatomică, formată printr-o combinație chimică a acestui atom, doar pe stări pentru care

$$\lambda = l, l-1 \ldots 0 \qquad (3\text{-}41)$$

Se arată că electronii care au aceleaşi numere cuantice (n, λ) au aceeaşi energie, astfel încât se consideră, în analogie cu atomul, că perechile de numere cuantice (n, λ) definesc subpături electronice. În starea fundamentală a moleculei, electronii ocupă stările (n, λ) în ordinea crescătoare a energiei acestora, pe fiecare stare (n, λ) aşezându-se un număr limitat de electroni, în acord cu principiul de excluziune. Pentru calcularea numărului maxim de electroni care ocupă o stare sau un orbital (n, λ), trebuie luată în considerare degenerarea stărilor electronice ale moleculei biatomice. După cum am arătat, sensul axei z nu este definit, ceea ce face ca pentru un λ dat, momentul cinetic orbital să poată fi descris şi prin λ şi prin $-\lambda$. Pentru fiecare din aceste valori sunt posibile două stări de spin ale electronului, cu $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Rezultă că pe orbitalii de tip σ, pentru care $\lambda = 0$, se aşază maximum doi electroni, iar pe toţi ceilalţi orbitali π, δ, φ, ... pentru care $\lambda \neq 0$, se aşază maximum patru electroni.

Configuraţiile electronice ale moleculelor biatomice pot fi scrise atunci, asemănător cu cele ale atomilor, de exemplu

$$H_2 : 1\sigma_g^2$$

$$CO : 1\sigma^2\, 2\sigma^2\, 3\sigma^2\, 4\sigma^2\, 1\pi^4\, 5\sigma^2$$

Numerele întregi 1, 2, 3 ... din configuraţiile de mai sus joacă pentru molecula biatomică rolul numărului cuantic atomic n şi cresc o dată cu creşterea energiei orbitalilor. Simbolurile σ, π ... sunt asociate valorii numărului cuantic λ, iar numerele din partea dreaptă sus a simbolurilor reprezintă numărul de electroni de pe fiecare orbital.

În cazul moleculei de hidrogen este specificată şi simetria orbitalului molecular, deoarece stările electronice ale moleculelor biatomice homonucleare, aşa cum am văzut, sunt de tip „g" şi „u". Ambii electroni din molecula H_2 se găsesc în starea pară σ_g. Vom discuta detaliat despre sistemul molecular H_2 în alt paragraf, însă putem deja intui că proprietăţile acestei molecule sunt descrise asemănător cu cele ale ionului molecular H_2^+, fiind vorba despre sisteme cu acelaşi tip de simetrie spaţială, astfel încât starea fundamentală este starea pară, la fel ca pentru H_2^+.

Molecula de oxid de carbon CO nu mai are acest tip de simetrie.

Să notăm că, la fel ca în cazul păturilor electronice complete ale atomilor, pentru orbitalii moleculari complet ocupați cu electroni (doi electroni pe orbitalii σ și patru electroni pe orbitalii de alt tip) momentele orbitale și de spin se compensează reciproc, momentul cinetic rezultant fiind nul. O moleculă are, de obicei, foarte puțini electroni pe orbitali parțial ocupați, ceea ce simplifică mult evaluarea momentelor rezultante și descrierea stărilor electronice ale moleculei.

În molecule biatomice, ca în exemplele H_2 și CO, electronii formează perechi cu spin opus, rezultatul fiind pături complete și stabilite de tip gaz nobil. Un număr covârșitor de molecule cunoscute au configurații electronice cu pături complete în starea fundamentală. Există însă un număr redus de molecule, cum sunt NO sau O_2, care au electroni cu spin necompensat, ceea ce conduce la proprietățile paramagnetice ale acestora.

3-5 METODE APROXIMATIVE PENTRU STUDIUL MOLECULELOR

Moleculele pot fi descrise, la fel ca atomii, prin intermediul funcțiilor de undă și energiei corespunzătoare stărilor staționare. Funcțiile de undă orbitale, asociate stărilor electronice ale moleculei, numite și *orbitali moleculari*, după cum în cazul atomilor se numeau *orbitali atomici*, sunt utilizate pentru a descrie, prin intermediul densității de probabilitate, distribuția *tuturor* electronilor din moleculă și pentru a calcula diferite mărimi măsurabile caracteristice moleculei. Aceste funcții de undă nu pot fi determinate exact, așa cum am văzut, decât pentru moleculele cele mai simple, care conțin numai două nuclee și un singur electron, pentru toate celelalte molecule fiind necesare metode aproximative prin care se „construiesc" orbitalii moleculari plecând de la orbitalii atomici. Dintre acestea, cele două metode cel mai des utilizate pentru studiul sistemelor moleculare sunt prezentate în continuare.

BCU IAȘI - COLECȚIA UNIVERSITY LIBRARY

3-5-1 Metoda LCAO. Cazul moleculei H_2^+

Metoda cunoscută sub acronimul LCAO (*L*inear *C*ombination of *A*tomic *O*rbitals) exprimă orbitalii moleculari sub formă de combinații liniare ale orbitalilor atomici. Această metodă corespunde primei reprezentări a moleculelor descrise în paragraful 3-2, deoarece consideră că toți electronii din moleculă sunt supuşi câmpului electric rezultant, creat de toate nucleele. Metoda necesită un volum mare de calcul pentru evaluarea unui mare număr de integrale. Vom exemplifica această metodă pentru ionul molecular H_2^+ şi vom compara rezultatele cu cele obținute prin rezolvarea ecuației Schrödinger, descrise în paragraful 3-3-3. Reprezentarea schematică a constituenților sistemului a fost făcută în Figura 3-4.

Structura atomică ce stă la baza moleculei este atomul de hidrogen. Să construim atunci o funcție de undă aproximativă pentru H_2^+, sub forma unei combinații liniare a orbitalilor atomici corespunzători a doi atomi de hidrogen. Acest procedeu poate fi susținut pentru acest sistem simplu şi printr-un raționament direct. Când electronul se găseşte în vecinătatea nucleului a, hamiltonianul sistemului nu diferă prea mult de hamiltonianul $\hat{H}_a$ al unui atom de hidrogen, format din nucleul a şi electron. Influența nucleului b, aflat relativ departe (în comparație cu distanța dintre electron şi nucleul a), intervine doar ca o perturbație, iar funcția de undă care descrie starea moleculei nu diferă prea mult de funcția de undă ψ_a care descrie starea electronului într-un atom de hidrogen cu nucleul a. Aceeaşi descriere este valabilă în cazul electronului aflat în vecinătatea nucleului b, starea acestuia fiind foarte apropiată de cea a unui electron într-un atom de hidrogen cu nucleul b, pentru care hamiltonianul este $\hat{H}_b$ şi funcția de undă ψ_b.

Orbitalul molecular aproximativ este construit ca

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b \qquad (3\text{-}42)$$

unde ψ_a şi ψ_b sunt funcții de undă exacte pentru atomul de hidrogen, soluții ale ecuațiilor Schrödinger

$$\hat{H}_a\psi_a = E\psi_a$$
$$\hat{H}_b\psi_b = E\psi_b \qquad (3\text{-}43)$$

iar c_a şi c_b sunt doi parametri care trebuie determinaţi, astfel încât funcţia de undă ψ să descrie cât mai exact sistemul molecular. c_a şi c_b, numiţi şi *parametri variaţionali*, pot fi determinaţi aplicând aşa-numita metodă variaţională, definită, pe scurt, în continuare.

Se consideră integrala

$$I = \int \psi^* \left(\hat{H} - E\right)\psi \, d\tau \qquad (3\text{-}44)$$

unde $d\tau$ este elementul de volum. Dacă ψ ar fi funcţia de undă exactă a sistemului, atunci aceasta ar fi soluţie a ecuaţiei Schrödinger, în care E ar fi energia electronică exactă, adică

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (3\text{-}45)$$

de unde

$$\left(\hat{H} - E\right)\psi = 0 \Rightarrow I = 0 \qquad (3\text{-}46)$$

Dacă ψ este o funcţie aproximativă, care depinde de parametrii variaţionali $c_1, c_2, \ldots c_n$, integrala I este o funcţie de aceşti parametri

$$I(c_1, c_2, \ldots c_n) = \int \psi^*(c_1, c_2, \ldots c_n)\left(\hat{H} - E\right)\psi(c_1, c_2, \ldots c_n)\, d\tau \qquad (3\text{-}47)$$

Se demonstrează că valoarea E cea mai apropiată de energia electronică minimă a sistemului şi funcţia de undă corespunzătoare se obţin din condiţia ca integrala I să aibă valoarea minimă, în raport cu parametrii $c_1, c_2, \ldots c_n$. Aceasta se exprimă prin condiţia de extrem a funcţiei I în raport cu $c_1, c_2, \ldots c_n$

$$\frac{\partial I}{\partial c_1} = \frac{\partial I}{\partial c_2} = \ldots = \frac{\partial I}{\partial c_n} = 0 \qquad (3\text{-}48)$$

Pentru ionul molecular H_2^+, integrala I este

$$I = \int \left(c_a\psi_a^* + c_b\psi_b^*\right)\left(\hat{H} - E\right)\left(c_a\psi_a + c_b\psi_b\right) d\tau \qquad (3\text{-}49)$$

Se introduc următoarele notaţii

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H_{aa} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau,\ H_{bb} = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau,$$
$$H_{ab} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau,\ H_{ba} = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_a d\tau,$$
$$S_{aa} = \int \psi_a^* \psi_a d\tau,\ S_{bb} = \int \psi_b^* \psi_b d\tau, \qquad (3\text{-}50)$$
$$S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau,\ S_{ba} = \int \psi_b^* \psi_a d\tau$$

ψ_a şi ψ_b sunt funcţii normate şi sunt echivalente, deoarece diferă numai prin originea sistemului de coordonate, de unde rezultă

$$H_{aa} = H_{bb} = C,\ H_{ab} = H_{ba} = A,$$
$$S_{aa} = S_{bb} = 1,\ S_{ab} = S_{ba} = S \qquad (3\text{-}51)$$

C este numită *integrală coulombiană*, A *integrală de schimb*, iar S *integrală de acoperire sau de suprapunere.* Denumirile rezultă din interpretarea care se poate da acestor termeni, în mod asemănător cu discuţiile făcute pentru mărimi analoage în capitolul precedent. Termenul S descrie gradul de suprapunere a celor doi orbitali atomici şi determină, într-o primă aproximaţie, tăria legăturii. Cu cât suprapunerea orbitalilor este mai mare, cu atât mai puternică este legătura, iar scăderea energiei în sistem mai eficientă. Evident $S \leq 1$, deoarece nu este posibilă apropierea orbitalilor până la suprapunerea totală ($\psi_a \cong \psi_b$), acest lucru fiind împiedicat de respingerea reciprocă a nucleelor, dar şi a electronilor în cazul sistemelor care conţin mai mulţi electroni.

Cu notaţiile introduse, relaţia (3-49) devine

$$I = \left(c_a^2 C + 2 c_a c_b A + c_b^2 C\right) - E\left(c_a^2 + 2 c_a c_b S + c_b^2\right) \qquad (3\text{-}52)$$

Condiţia de extrem a funcţiei I este

$$\frac{\partial I}{\partial c_a} = \frac{\partial I}{\partial c_b} = 0 \qquad (3\text{-}53)$$

care conduce la un sistem de două ecuaţii

$$\begin{cases} c_a (C - E) + c_b (A - ES) = 0 \\ c_a (A - ES) + c_b (C - E) = 0 \end{cases} \qquad (3\text{-}54)$$

Rezolvarea sistemului (3-54) conduce la găsirea unei relaţii între parametrii c_a şi c_b

$$c_a = \pm c_b \qquad (3\text{-}55)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi la obţinerea a două valori ale energiei, notate

$$E_S = \frac{C+A}{1+S} \quad (\text{pentru } c_a = c_b)$$
$$E_A = \frac{C-A}{1-S} \quad (\text{pentru } c_a = -c_b) \tag{3-56}$$

cărora le corespund două funcţii aproximative notate ψ_S şi ψ_A.

Valorile parametrilor c_a şi c_b se determină din condiţia de normare a funcţiilor de undă

$$\begin{cases} \int \psi_S^* \psi_S \, d\tau = 1 \quad (c_a = c_b) \\ \int \psi_A^* \psi_A \, d\tau = 1 \quad (c_a = -c_b) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_a = c_b = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \\ c_a = -c_b = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{cases} \tag{3-57}$$

Funcţiile de undă ψ_S şi ψ_A, corespunzătoare energiei E_S şi, respectiv, E_A, sunt

$$\psi_S = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2(1+S)}}$$
$$\psi_A = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2(1-S)}} \tag{3-58}$$

Notaţiile devin acum clare. Indicii „S" şi „A" se referă la simetria celor două funcţii de undă în raport cu permutarea nucleelor identice din moleculă. ψ_S este funcţie simetrică, iar ψ_A este funcţie antisimetrică. Aceste funcţii descriu corect structura moleculară H_2^+, fiind în acord cu simetria câmpului de forţe produs de cele două nuclee.

Energiile E_S şi E_A pot fi calculate plecând de la expresiile termenilor C, A şi S şi folosind funcţiile de undă cunoscute ale atomului de hidrogen. Nu vom detalia aici aceste calcule, deoarece ne propunem să insistăm numai asupra sensului fizic al soluţiilor obţinute.

Figurile 3-11 şi 3-12 reprezintă energia totală şi, respectiv, densitatea de probabilitate a stărilor ionului molecular H_2^+ descrise de ψ_S şi ψ_A. Se observă imediat asemănarea cu Figurile 3-8 şi 3-9.

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

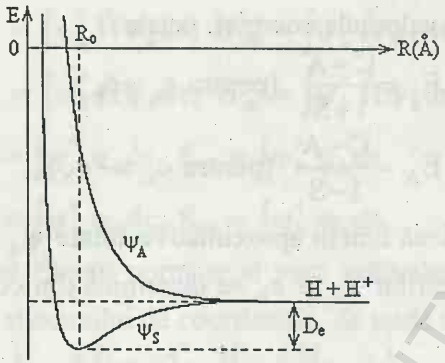


Figura 3-11 Energia totală a stărilor H_2^+ descrise de ψ_S şi ψ_A, în funcţie de distanţa de separare internucleară

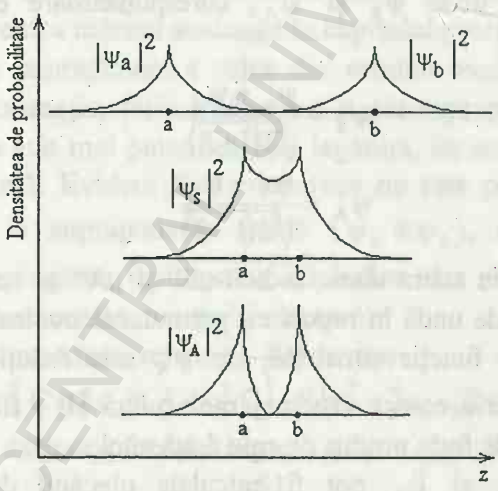


Figura 3-12 Densitatea de probabilitate a stărilor H_2^+ descrise de ψ_S şi ψ_A, în funcţie de distanţa de separare internucleară, având ca referinţă atomul de hidrogen în stare fundamentală

Din curbele de energie se observă că ψ_S este *orbital de legătură*, deoarece în starea descrisă de ψ_S energia prezintă un minim şi sistemul este stabil. ψ_A este *orbital de antilegătură*, deoarece în starea descrisă de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ψ_A energia nu prezintă minim şi curba de energie este repulsivă pentru orice valoare a distanței internucleare R. O moleculă aflată într-o astfel de stare disociază imediat într-un atom de hidrogen şi un proton (nucleu de hidrogen). Acest comportament este corelat şi cu distribuția densității de probabilitate pentru cei doi orbitali. Densitatea de probabilitate este mare între cele două nuclee în cazul orbitalului de legătură, în timp ce în cazul orbitalului de antilegătură, electronul se găseşte cu probabilitate foarte mică în această regiune.

Rezultă, la fel ca la rezolvarea exactă descrisă în paragraful 3-3-3, că nivelul energetic corespunzător stării fundamentale a atomului de hidrogen se scindează în ionul molecular H_2^+ în două niveluri: un nivel de legătură E_S, cu energia mai mică decât cea a atomului de hidrogen, cu o evoluție cu minim de energie (groapă de potențial), corespunzător stării fundamentale a sistemului H_2^+, şi un nivel de antilegătură E_A, corespunzător unei stări excitate instabile.

Să subliniem că ψ_S şi ψ_A sunt *funcții de undă aproximative*, construite pentru a aproxima cât mai bine funcțiile exacte, în timp ce ψ_g şi ψ_u, găsite prin rezolvarea ecuației Schrödinger (vezi paragraful 3-3-3), sunt *funcții de undă exacte*.

Rezultatele obținute sunt satisfăcătoare din punct de vedere calitativ. ψ_S este funcția aproximativă a orbitalului de legătură, corespunzător stării pare ψ_g, iar ψ_A este funcția aproximativă a orbitalului de antilegătură, corespunzător stării impare ψ_u. Cantitativ, se constată însă diferențe față de rezultatele exacte. Prin metoda aproximativă descrisă, se obțin, pentru starea fundamentală a ionului molecular H_2^+, o energie de disociere 1,76 eV şi o distanță internucleară de echilibru R_0 = 1,32 Å, care înseamnă un sistem molecular mai slab legat decât în realitate. Concordanța dintre teorie şi experiment este însă îmbunătățită prin introducerea unor parametri variaționali care țin seama de modificarea orbitalilor atomici în procesul de formare a moleculei. În acest caz, valorile obținute sunt foarte apropiate de cele determinate experimental.

Metoda LCAO este generală şi poate fi aplicată şi în cazul moleculelor complexe.

3-5-2 Orbitali moleculari de legătură şi de antilegătură în molecula H_2

Orbitalii moleculei de hidrogen H_2 pot fi, de asemenea, reprezentaţi prin combinaţii liniare a doi orbitali atomici ai atomului de hidrogen. Molecula H_2 are acelaşi tip de simetrie spaţială ca ionul molecular H_2^+, astfel încât funcţiile de undă rezultante care descriu orbitalii moleculari îndeplinesc aceleaşi condiţii ca cele descrise în paragraful precedent, iar reprezentările energiei şi densităţii de probabilitate pentru primele două stări staţionare în funcţie de distanţa de separare internucleară sunt asemănătoare cu cele din Figurile 3-11 şi 3-12. Desigur, valorile energiei în H_2 şi H_2^+ sunt diferite.

Se facem o reprezentare a celor doi orbitali, de legătură şi de antilegătură, utilizând distribuţia de probabilitate unghiulară. Acest lucru nu a fost posibil pentru ionul molecular H_2^+, care conţine un singur electron. Notaţiile din Figura 3-13 sunt în corelaţie cu discuţia din paragraful 3-4 şi cu simetria funcţiilor de undă pentru o moleculă biatomică homonucleară, discutată în paragraful 3-3-3.

Orbitalul 1s corespunde stării fundamentale a atomului de hidrogen. Orbitalul molecular de legătură, corespunzător stării fundamentale a moleculei H_2, este orbitalul $1\sigma_g$, iar orbitalul de antilegătură, corespunzător primei stări excitate a moleculei, este orbitalul $1\sigma_u$ (Figura 3-13). Formarea orbitalului molecular de legătură înseamnă acumularea de sarcină negativă între cele două nuclee pozitive. Această configuraţie este energetic favorabilă pentru formarea legăturii, deoarece atracţia *ambilor* electroni de către *ambele* nuclee compensează respingerea electrostatică dintre nuclee. În cazul orbitalului molecular de antilegătură, sarcina negativă se îndepărtează de nuclee, fiecare electron tinde să rămână legat de un singur nucleu, iar configuraţia este instabilă.

BCU IAŞI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

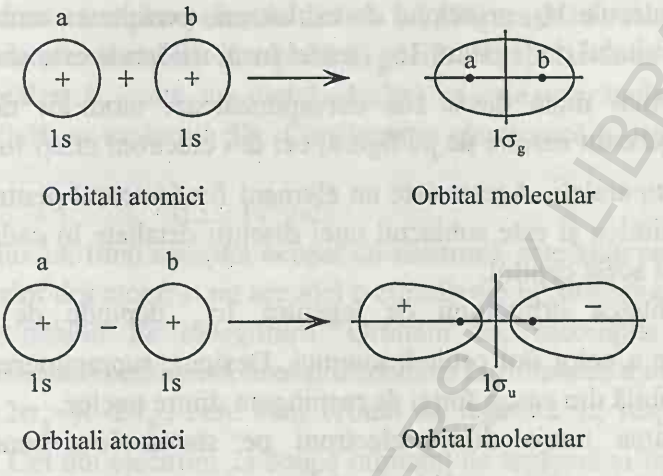


Figura 3-13 Formarea orbitalului molecular de legătură şi, respectiv, de antilegătură în molecula H_2

Formarea celor doi orbitali moleculari în urma interacțiunii a doi atomi de hidrogen poate fi ilustrată şi pe o diagramă a nivelurilor energetice, ca în Figura 3-14. Nivelurile corespunzătoare orbitalilor atomici separați sunt figurate în stânga şi în dreapta nivelurilor corespunzătoare orbitalilor moleculari. O astfel de reprezentare este cunoscută sub numele de *diagrama orbitalilor moleculari.*

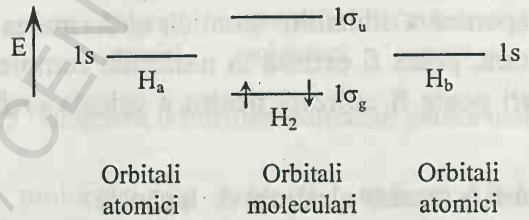


Figura 3-14 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula H_2

Regula generală este că *la combinarea a doi orbitali atomici, se creează doi orbitali moleculari. Unul dintre aceştia are energie mai mică decât orbitalul atomic, fiind orbitalul de legătură, iar celălalt are energie mai mare, fiind orbitalul de antilegătură.*

BUASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În molecula H_2, principiul de excluziune permite ca ambii electroni să ocupe orbitalul de legătură $1\sigma_g$, astfel încât molecula este stabilă, având o energie mai mică decât cea corespunzătoare atomilor de hidrogen separați. Așa cum rezultă de pe figură, cei doi electroni aflați în starea $1\sigma_g$ au spini antiparaleli. Acesta este un element fundamental pentru formarea legăturii chimice și este subiectul unei discuții detaliate în cadrul unui alt paragraf din acest capitol.

Stabilitatea orbitalului de legătură $1\sigma_g$ depinde de gradul de suprapunere a celor doi orbitali atomici. Desigur, suprapunerea completă nu este posibilă din cauza forței de respingere dintre nuclee.

Excitarea unuia dintre electroni pe starea $1\sigma_u$ conduce la o configurație cu un electron de legătură și un electron de antilegătură

$$H_2^*: \ 1\sigma_g^1 \, 1\sigma_u^1$$

Starea rezultată este instabilă, iar molecula disociază în doi atomi de hidrogen.

Observație: Simbolul (*) este utilizat pentru a indica o stare excitată a moleculei.

3-5-3 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecule biatomice

Ideea de suprapunere a orbitalilor atomici, cu formarea de orbitali de legătură și antilegătură, poate fi extinsă la molecule complexe. Diagrama orbitalilor moleculari poate fi utilizată pentru a calcula *ordinul legăturii*, definit ca

ordinul legăturii = (număr electroni de legătură -
- număr electroni de antilegătură) / 2 (3-59)

De aici, rezultă clasificarea cunoscută a legăturilor chimice în legături simple (ordinul legăturii este 1), duble (ordinul legăturii 2) și triple (ordinul legăturii 3).

Moleculele stabile au mai mulți electroni de legătură decât de antilegătură. Moleculele care au ordinul legăturii mai mare au legături mai scurte și mai puternice decât cele care au ordinul legăturii mai mic.

BUCHAREST POLYTECHNIC UNIVERSITY LIBRARY

Să luăm ca exemplu molecula de litiu Li_2 (Figura 3-15). Aceasta este o moleculă biatomică stabilă care poate fi găsită în vaporii de la suprafața metalului încălzit (Li este un metal alcalin) şi care are acelaşi tip de simetrie spațială ca molecula H_2. Configurația electronică a atomului de litiu este

$$_3Li: 1s^2\,2s^1$$

Orbitalul 1s, fiind complet ocupat cu electroni, este slab perturbat la apropierea celor doi atomi şi nu are nici o contribuție la formarea legăturii, fiind numit *orbital de nelegătură*. Orbitalii 2s, incomplet ocupați, interacționează, iar combinarea acestora conduce la formarea a doi orbitali moleculari, $2\sigma_g$ şi $2\sigma_u$, care sunt orbital de legătură şi, respectiv, de antilegătură. Cei doi electroni 2s ocupă orbitalul de legătură şi formează o legătură simplă. În această moleculă, nu există electroni de antilegătură, iar ordinul legăturii este (2-0) / 2 = 1.

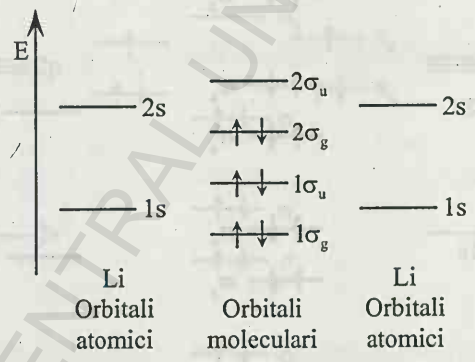


Figura 3-15 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula Li_2

În cazul moleculei de azot N_2, trebuie luată în considerare combinarea atât a orbitalilor s, cât şi a orbitalilor p. Configurația electronică a atomului de azot este

$$_7N: 1s^2\,2s^2\,2p^3$$

Orbitalii 1s sunt orbitali neparticipanți la legătură, corespunzând păturilor complete în atom. Ceilalți zece electroni, câte cinci pentru fiecare atom, participă la interacțiunea dintre atomi. Patru dintre aceştia ocupă cei doi orbitali moleculari, unul de legătură, celălalt de antilegătură, rezultați

din orbitalii 2s. Restul de şase electroni ocupă cei trei orbitali de legătură rezultaţi din orbitalii p (combinarea celor şase orbitali atomici de tip p conduce la formarea a şase orbitali moleculari, dintre care trei au energie mai mică decât orbitalii atomici şi sunt orbitali de legătură, iar ceilalţi trei, cu energie mai mare, sunt orbitali de antilegătură). Aceasta înseamnă că în moleculă sunt în total opt electroni de legătură, doi de antilegătură şi patru de nelegătură. Un „exces" de şase electroni de legătură faţă de cei de antilegătură corespunde formării unei legături triple, ordinul legăturii fiind (8-2) / 2 = 3. Reprezentarea orbitalilor moleculari din Figura 3-16 ia în considerare degenerarea orbitalilor de tip π, conform discuţiei din paragraful 3-4.

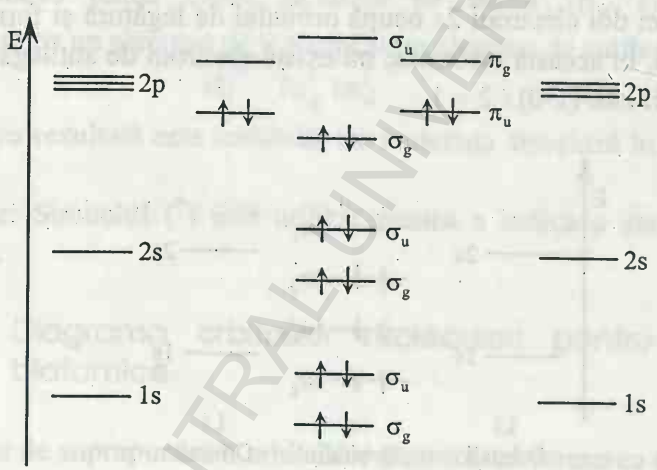


Figura 3-16 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula N_2

Diagrame similare pot fi utilizate pentru a descrie, de exemplu, moleculele de oxigen O_2 sau de fluor F_2, cu înlocuirea corespunzătoare a numărului de electroni din moleculă. În cazul moleculei F_2, diagrama este asemănătoare cu cea din Figura 3-16, însă cei patru electroni suplimentari faţă de molecula N_2 ocupă cei doi orbitali de antilegătură π_g, ceea ce înseamnă, din totalul de opt electroni de legătură, că numai doi sunt în exces faţă de cei şase electroni de antilegătură, iar aceasta corespunde unei legături simple.

Cazul moleculei O_2 este, în schimb, mai complex, deoarece sunt disponibili doi orbitali π degeneraţi pentru aşezarea ultimilor doi electroni. Aranjamentul cel mai stabil este cel din Figura 3-17. Cei doi electroni ocupă orbitali diferiţi pentru a minimiza respingerea electrostatică dintre ei, astfel încât au spini paraleli. Acesta este un exemplu în care acţionează *regula lui Hund*, valabilă pentru toate structurile atomice care conţin electroni, conform căreia *electronii ocupă orbitalii cu aceeaşi energie (orbitali degeneraţi), aşezându-se întâi pe toate stările posibile cu spini paraleli şi apoi completează celelalte stări cu spin antiparalel.* Ocuparea stărilor în acest fel conduce la configuraţia de energie minimă, deoarece electronii cu spin paralel se găsesc, cel mai probabil, la distanţă mare unul de celălalt, pe când cei cu spin antiparalel se găsesc apropiaţi (vezi paragraful 2-4-3), iar energia de interacţiune electrostatică variază invers proporţional cu distanţa de separare între sarcinile electrice.

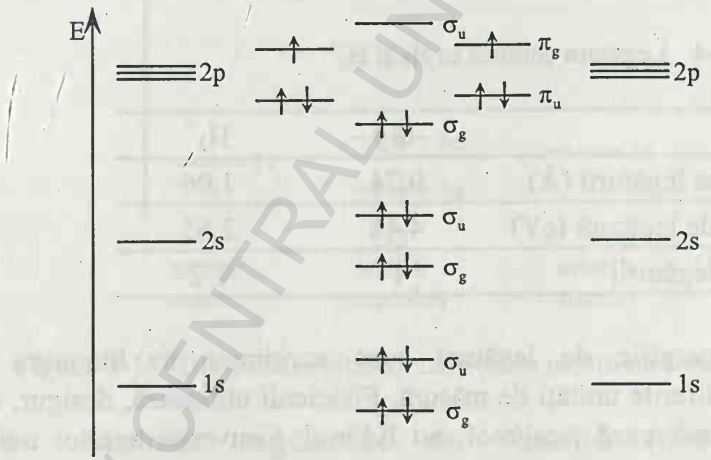


Figura 3-17 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula O_2

O consecinţă importantă a configuraţiei cu electroni cu spin necompensat este faptul că molecula O_2 are moment de spin diferit de zero, ceea ce dă naştere paramagnetismului pronunţat al oxigenului lichid. De altfel, nici o altă metodă, în afară de metoda LCAO, nu poate explica de ce molecula O_2, deşi are un număr par de electroni, ca de altfel covârşitoarea majoritate a moleculelor, are doi electroni cu spin paralel.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Electronul cel mai slab legat în molecula O_2 (aflat pe ultima subpătură) este un electron de antilegătură. Înlăturarea din moleculă a acestui electron ar trebui să conducă la un sistem mai puternic legat. Într-adevăr, datele referitoare la structurile moleculare O_2 şi O_2^+, din Tabelul 3-3, confirmă acest lucru, în contrast cu cele din Tabelul 3-4, unde sunt comparate structurile H_2 şi H_2^+. Molecula H_2 este legată mai puternic decât H_2^+, pe când O_2^+ este mai puternic legată decât O_2.

Tabelul 3-3 Legătura chimică în O_2 şi O_2^+

	O_2	O_2^+
Lungimea legăturii (Å)	1,21	1,12
Energia de legătură (eV)	5,15	6,45
Ordinul legăturii	(6 - 2) / 2 = 2	(6 - 1)/2 = 5/2

Tabelul 3-4 Legătura chimică în H_2 şi H_2^+

	H_2	H_2^+
Lungimea legăturii (Å)	0,74	1,06
Energia de legătură (eV)	4,48	2,65
Ordinul legăturii	1	1/2

Observaţie: Energiile de legătură sunt exprimate în literatura de specialitate în diferite unităţi de măsură. Fizicienii utilizează, desigur, eV, însă chimiştii utilizează Kcal/mol sau KJ/mol. Conversia acestor unităţi este prezentată în Anexa 5.

Exemplele prezentate până acum fac parte din categoria moleculelor homonucleare (molecule care conţin nuclee identice). Diagrama orbitalilor moleculari poate fi construită însă şi pentru molecule heteronucleare, cum este, de exemplu, molecula de oxid de carbon CO. Diferenţa este că stările nu mai sunt caracterizate de simetrie de tip „g" şi „u", deoarece astfel de molecule nu au centru de simetrie. Orbitalii moleculari rezultaţi în molecule heteronucleare pot varia de la „împărţirea" aproape egală a electronilor între doi atomi, până la localizarea dominantă a electronilor pe

un singur atom. O diagramă simplă pentru molecula CO este prezentată în Figura 3-18 (din motive de reprezentare compactă, nu s-a ținut seama de scala reală a energiei, care este diferită pentru nivelurile profunde ale C şi O). Se observă de aici corelația cu configurația electronică a moleculei, prezentată în paragraful 3-4-3.

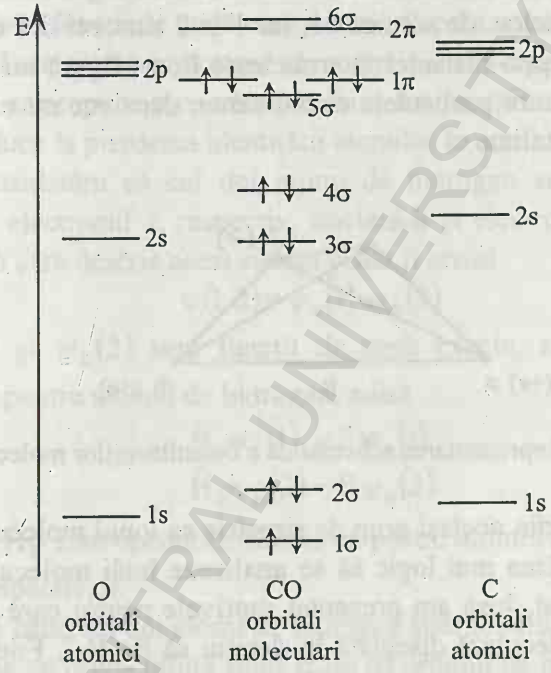


Figura 3-18 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula CO

3-5-4 Metoda legăturilor de valenţă (perechilor de electroni)

Metoda legăturilor de valență este metoda aproximativă care corespunde celei de a doua reprezentări a moleculelor descrise în paragraful 3-2-1 şi priveşte molecula ca o structură stabilă, formată din atomi care îşi păstrează identitatea când sunt legați chimic. Descrierea corespunde cel mai bine imaginii tradiționale asupra actului chimic şi acest lucru explică formularea ei încă din 1927, la numai un an de la introducerea ecuației Schrödinger pentru studiul sistemelor atomice. Vom

exemplifica această metodă pentru molecula de hidrogen H_2. Nu numai că H_2 a fost prima moleculă pentru care s-a încercat aplicarea metodelor mecanicii cuantice, dar rămâne una dintre puținele molecule pentru care sunt posibile calcule aproape complete.

Molecula H_2 este cea mai simplă moleculă covalentă. Reprezentarea schematică a constituenților moleculei este făcută în Figura 3-19, unde a și b sunt cele două nuclee, de sarcină +e, iar 1 și 2 sunt cei doi electroni, de sarcină -e. Cu excepția distanței internucleare R, pe figură nu apar notații pentru distanțele dintre particulele constituente, deoarece nu ne propunem să facem calcule detaliate.

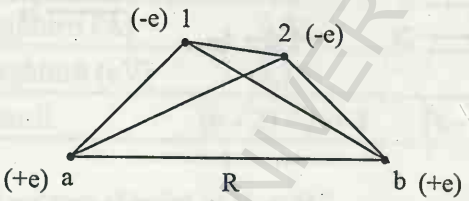


Figura 3-19 Reprezentarea schematică a constituenților moleculei H_2

H_2 face parte din același grup de simetrie ca ionul molecular H_2^+. De altfel, ar fi putut părea mai logic să se analizeze întâi molecula neutră și apoi sistemul ionizat, însă am prezentat motivele pentru care este util ca prima structură moleculară discutată în detaliu să fie H_2^+. Fiind vorba de sisteme cu aceeași simetrie a câmpului electric creat de nuclee, partea orbitală a funcției de undă electronice este foarte asemănătoare pentru cele două molecule. Faptul că energia potențială în H_2 conține, față de H_2^+, și un termen asociat respingerii electrostatice dintre electroni, nu modifică sensul fizic al problemei. Elementul cel mai important este că H_2 conține doi electroni care se găsesc simultan, cu probabilitate diferită de zero, în aceeași regiune din spațiu, astfel încât sistemul trebuie descris în acord cu condițiile cuantice care decurg din indiscernabilitatea particulelor identice. Principiul de excluziune cere ca funcția de undă totală a acestui sistem să fie antisimetrică. Vom folosi aici raționamentul și rezultatele din paragraful 2-4, unde a fost analizat, în detaliu, sistemul de doi electroni. Funcția de undă totală poate fi scrisă ca produsul între o funcție de undă orbitală și o

funcție de undă de spin, cu simetrie în opoziție, astfel încât funcția totală să fie antisimetrică.

Să descriem partea orbitală a funcției de undă, considerând că molecula H_2 se formează prin combinarea a doi atomi de hidrogen, iar cei doi atomi de hidrogen își păstrează identitatea și în sistemul molecular. Aceasta înseamnă că funcția de undă a moleculei H_2 poate fi scrisă ca *produsul* a două funcții de undă care descriu fiecare un atom de hidrogen.
Observație: Este foarte important să notăm aici diferența față de metoda LCAO, care ar propune o *combinație liniară* a funcțiilor de undă atomice, ceea ce conduce la pierderea identității atomilor în combinația chimică.

Să considerăm că cei doi atomi de hidrogen sunt constituiți din nucleul a și electronul 1, respectiv, nucleul b și electronul 2. Funcția de undă orbitală care descrie acest sistem poate fi scrisă

$$\psi(1,2)=\psi_a(1)\cdot\psi_b(2) \tag{3-60}$$

unde $\psi_a(1)$ și $\psi_b(2)$ sunt funcții de undă exacte, soluții ale ecuației Schrödinger pentru atomul de hidrogen, adică

$$\begin{aligned}\hat{H}_a\psi_a(1) &= E\psi_a(1)\\ \hat{H}_b\psi_b(2) &= E\psi_b(2)\end{aligned} \tag{3-61}$$

unde $\hat{H}_a$ și $\hat{H}_b$ sunt operatorii Hamilton pentru atomul de hidrogen având nucleul a, respectiv, b.

Atunci când cei doi atomi de hidrogen sunt separați la distanță mare, în comparație cu prima orbită Bohr (care dă ordinul de mărime al atomului de hidrogen), fiecare electron este clar asociat cu un singur nucleu. Dar când atomii sunt separați la o distanță comparabilă cu dimensiunea atomului, nu mai este posibil să se identifice care electron este asociat cărui nucleu. Cei doi electroni fiind indiscernabili, sistemul poate fi privit și ca rezultat al combinării a doi atomi de hidrogen, însă constituiți din nucleul a și electronul 2, respectiv, nucleul b și electronul 1, iar atunci este descris prin funcția orbitală

$$\psi(1,2)=\psi_a(2)\cdot\psi_b(1) \tag{3-62}$$

Funcțiile de undă (3-60) și (3-62) nu au simetrie definită, dar sunt folosite pentru a construi, printr-o combinație liniară, funcții orbitale cu simetrie definită

$$\psi(1,2)=c_1\,\psi_a(1)\psi_b(2)+c_2\,\psi_a(2)\psi_b(1) \qquad (3\text{-}63)$$

unde parametrii c_1 şi c_2 pot fi determinaţi prin metoda variaţională descrisă în paragraful 3-5-1.

Funcţiile de undă (3-60) şi (3-62) sunt funcţii de undă exacte pentru H_2 în aproximaţia de ordinul zero, adică în ipoteza neglijării oricărei interacţiunii dintre cei doi atomi, ceea ce este valabil pentru $R\to\infty$. Rezultă că şi funcţia construită sub forma (3-63) descrie exact sistemul de doi electroni din molecula H_2 pentru $R\to\infty$, ceea ce permite să se considere că, pentru o distanţă de separare internucleară finită, (3-63) este funcţie de undă aproximativă a sistemului.

Nu detaliem rezolvarea sistemului de ecuaţii care permite găsirea funcţiilor (3-63), deoarece este foarte asemănătoare cu cea din paragraful 3-5-1 şi nu aduce elemente noi cu privire la sensul fizic al problemei. În urma calculelor, aşa cum este de aşteptat, se obţin două valori ale energiei pentru care sistemul de ecuaţii admite soluţii. Acestor două valori, notate E_S şi E_A, le corespund două funcţii de undă orbitale cu simetrie definită, notate ψ_S şi ψ_A, unde indicii „S" şi „A" înseamnă funcţie simetrică şi respectiv, antisimetrică. Funcţiile ψ_S şi ψ_A respectă principiul indiscernabilităţii particulelor identice, având simetrie definită în raport cu permutarea celor doi electroni şi respectă în plus simetria câmpului de forţe creat de cele două nuclee identice.

În Figura 3-20 este reprezentată energia totală a moleculei în funcţie de distanţa internucleară R, pentru cele două stări, calculată ca suma dintre energia electronică E_S, respectiv, E_A, şi energia coulombiană de respingere între nuclee $\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$. Molecula este legată în starea descrisă de ψ_S, în timp ce în starea descrisă de ψ_A molecula este instabilă, iar legătura nu se formează. Curbele de energie tind asimptotic, pentru $R\to\infty$, către $E_H=-27{,}2\,eV$, adică suma energiilor a doi atomi de hidrogen în stare fundamentală, care nu interacţionează. Să precizăm că cele două curbe de pe figură au fost calculate luând în considerare şi respingerea electrostatică dintre electroni, care însă conduce numai la o

corecție cantitativă prin reducerea energiei de legătură, însă nu modifică descrierea calitativă și interpretarea formării legăturii covalente.

Rezultatele cantitative găsite pentru H_2 cu funcțiile de tipul (3-63) nu sunt în perfectă concordanță cu datele experimentale, însă pot fi îmbunătățite dacă se ia în considerare ecranarea parțială a orbitalilor participanți la apropierea celor doi atomi și abaterea de la simetria sferică a distribuției electronice a atomilor datorită unui efect de polarizare, adică înlocuirea orbitalilor atomici cu simetrie sferică cu orbitali atomici polarizați.

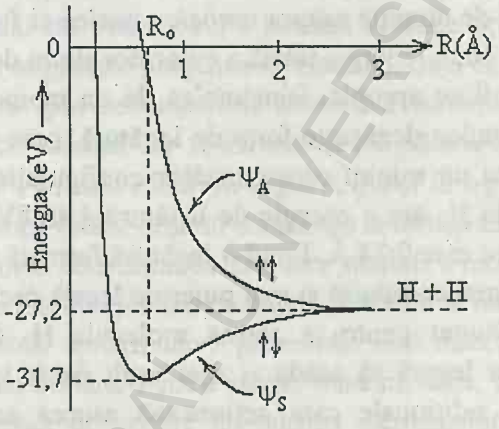


Figura 3-20 Energia totală a moleculei H_2 în stările descrise de ψ_S și ψ_A, cu electronii cu spini paraleli și, respectiv, antiparaleli, în funcție de distanța de separare internucleară

Funcțiile de undă ψ_S și ψ_A trebuie combinate cu funcțiile de undă de spin pentru a construi funcția de undă totală. Molecula H_2 reprezintă un sistem cu doi electroni. S-a demonstrat că un sistem de doi electroni se poate găsi în două stări de spin (vezi paragraful 2-4)

↑↑ *sistem de doi electroni cu spini paraleli* (starea de spin simetrică, $S=1$, triplet),

↑↓ *sistem de doi electroni cu spini antiparaleli* (starea de spin antisimetrică, $S=0$, singlet).

Funcția orbitală simetrică este asociată unei funcții de spin antisimetrice, adică sistemului ↑↓, iar funcția orbitală antisimetrică unei

funcții de spin simetrice, adică sistemului $\uparrow\uparrow$. Rezultă că energia sistemului crește când electronii au spini paraleli și scade când spinii sunt antiparaleli (Figura 3-20). *Molecula este legată numai în starea în care cei doi electroni au spini antiparaleli.* Se vede aici rolul hotărâtor jucat de principiul de excluziune. Reamintind discuția din paragraful 2-4-3, putem spune că legătura se formează datorită forței de schimb dintre cei doi electroni.

Doi electroni cu spini antiparaleli se „atrag", adică aceștia se găsesc cu cea mai mare probabilitate foarte aproape unul de celălalt. Numai atunci cei doi electroni se pot găsi *simultan* în regiunea dintre cele două nuclee, unde exercită forțe de atracție asupra *ambelor* nuclee și formează legătura chimică. În această stare, energia totală a celor doi atomi de hidrogen scade pe măsură ce atomii se apropie. Bineînțeles, la un moment dat, forța de respingere dintre nuclee depășește forța de legătură, ceea ce conduce la o curbă de energie cu un minim corespunzător configurației de echilibru a moleculei. Molecula H_2 are o energie de legătură 4,48 eV, iar distanța de separare de echilibru este 0,74 Å. Fiind o legătură formată cu doi electroni, H_2 este o structură mai compactă și mai puternic legată decât H_2^+. Cel de al doilea electron adăugat pentru a forma molecula H_2 face ca energia sistemului în starea legată să scadă și mai mult decât în H_2^+, deoarece forțele de atracție adiționale care acționează asupra acestui al doilea electron din partea nucleelor (cu condiția ca și al doilea electron să se găsească în aceeași regiune favorabilă formării legăturii ca și primul!) au o contribuție mult mai mare decât respingerea dintre cei doi electroni.

Este important de notat că dacă cei doi electroni au spini paraleli, ei se „resping" și nu se pot găsi simultan în regiunea dintre nuclee, adică regiunea în care pot optimiza atracția exercitată de ambele nuclee, iar legătura nu se formează. De aici, rezultă ideea că legătura covalentă se formează prin perechi de electroni cu spini antiparaleli, puși în comun de către doi atomi. În termeni aproximativi, cele două nuclee din molecula H_2 *pun în comun cei doi electroni*, astfel încât fiecare nucleu are, măcar pentru anumite intervale de timp, ambii electroni ocupând o pătură completă a sa.

O legătură covalentă se poate forma strict numai cu doi electroni. Fiecare atom participă la formarea legăturii numai cu electronii săi cu spin necompensat, adică acei electroni de pe pătura exterioară, care nu au

fost deja obligați, datorită principiului de excluziune, să formeze perechi cu alți electroni cu spini antiparaleli de pe acea pătură.

Dacă într-un acelaşi atom se găsesc deja pe pătura exterioară doi electroni cu spini antiparaleli ↑↓, un electron adițional al unui alt atom nu poate forma o legătură cu nici unul din cei doi electroni, deoarece dacă spinul electronului adițional este antiparalel cu spinul unuia dintre cei doi electroni, el este automat paralel cu spinul celuilalt electron. Iar cum principiul de excluziune acționează în moleculă, împiedicând ca doi electroni cu spini paraleli să aibă aceeaşi funcție de undă orbitală, electronul adițional nu poate ocupa aceeaşi regiune spațială moleculară favorabilă în care se găseşte perechea de electroni deja existenți.

Electronii cu spin necompensat determină valența unui atom, fiind numiți electroni de valență, iar electronii de pe pătura exterioară care se găsesc în perechi ↑↓, sunt electroni neparticipanți la legătură. Aceştia din urmă, după cum vom vedea, deşi nu contribuie la formarea legăturii chimice, au un rol important în determinarea structurii spațiale a moleculelor.

Să încheiem discuția privind metodele de studiu al moleculelor spunând că cele două metode aproximative prezentate sunt direct aplicabile pentru diferite sisteme moleculare. Pentru stările fundamentale, care sunt cele mai importante din punct de vedere al valenței elementelor chimice, metoda perechilor de electroni prezintă unele avantaje. Pe de altă parte, în spectroscopia electronică, stările excitate şi stările fundamentale sunt la fel de importante, iar pentru descrierea stărilor excitate metoda LCAO prezintă avantaje incontestabile. De multe ori, trebuie făcută o combinație între cele două tipuri de reprezentări asociate celor două metode. Oricum, ambele metode demonstrează că formarea unei molecule stabile este legată de acumularea de sarcină electronică între nuclee, gradul de acumulare fiind o măsură a tăriei legăturii. Pentru a forma o legătură chimică între atomi, trebuie ca între nuclee să se găsească, cu cea mai mare probabilitate, suficienți electroni care să compenseze respingerea dintre nucleele sau ionii pozitivi.

BCU IAŞI

3-6 CONFIGURAŢIA DE ECHILIBRU A MOLECULELOR

3-6-1 Valenţa elementelor în metoda perechilor de electroni

Proprietatea atomilor de a se combina între ei formând molecule este descrisă cu ajutorul noţiunii de *valenţă*. Fiecărui atom îi corespunde o anumită valenţă, iar la combinarea atomilor, valenţele acestora trebuie să se satureze reciproc. Metoda legăturilor de valenţă (perechilor de electroni) arată că *valenţa unui atom este egală cu numărul electronilor săi cu spin necompensat.*

Orientarea spinilor electronilor unui atom poate fi determinată cunoscând configuraţia electronică a atomului şi aplicând regula lui Hund. După cum ştim, orbitalii atomici sunt orbitali degeneraţi, deoarece toţi electronii de pe o subpătură, având numerele cuantice (n, l), au aceeaşi energie. În acest caz, regula lui Hund arată că *electronii ocupă orbitalii degeneraţi, aşezându-se întâi pe toate stările posibile cu spini paraleli şi apoi completează celelalte stări pe care sunt obligaţi să se aşeze cu spini antiparaleli.* Pe un orbital (n, l), se aşază maximum 2(2l+1) electroni, dintre care primii 2l+1 electroni pot avea spini paraleli (acesta este numărul valorilor posibile, pentru n şi l dat, ale celui de al treilea număr cuantic care defineşte starea orbitală a unui electron), adică toţi cu aceeaşi orientare a spinului, în timp ce orice alţi electroni adiţionali sunt obligaţi să aibă spinii antiparaleli, adică de orientare opusă faţă de primii 2l+1 electroni, începând astfel să formeze perechi $\uparrow\downarrow$ pe orbitali de aceeaşi energie. Ocuparea stărilor în acest fel permite minimizarea energiei de respingere electrostatică între electroni, deoarece electronii cu spin paralel se găsesc, cel mai probabil, la distanţă mare unul de celălalt, pe când cei cu spin antiparalel se găsesc apropiaţi. Acest aranjament conduce la configuraţia electronică de energie minimă într-un sistem cu mai mulţi electroni.

Ocuparea orbitalilor atomici, cu specificarea orientării spinilor electronilor, este descrisă cu ajutorul diagramelor orbitalilor atomici. Vom utiliza diagramele pentru a verifica în ce condiţii metoda perechilor de electroni permite evaluarea corectă a valenţei atomilor şi vom da exemple

pentru atomii aflați în primele două serii din tabelul periodic (vezi Figura 2-11 sau Anexa 4).

Conform diagramelor din Figura 3-21, atomul $_1$H are valența 1 (a), atomul $_2$He are valența 0 (b), iar atomul $_3$Li are valența 1 (c). Experimental, se confirmă că hidrogenul şi litiul intră în combinații cu valența 1, formând o singură legătură chimică cu un alt atom, în timp ce heliul este inert chimic şi în condiții normale nu formează molecule. Diagramele din Figura 3-21 corespund atomilor aflați în stare fundamentală, aşa cum au fost descrişi în paragraful 2-5-4.

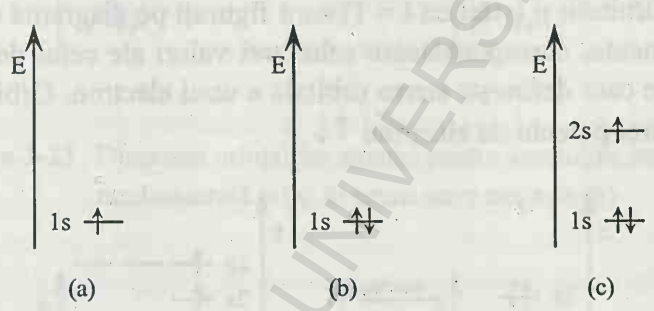


Figura 3-21 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de hidrogen (a), heliu (b) şi litiu (c)

Dacă se examinează în continuare diagrama orbitalilor atomului $_4$Be, aflat în stare fundamentală (Figura 3-22.a), se observă că valența acestui element este 0, deoarece toți electronii săi formează perechi ↑↓. Însă atomul de beriliu nu este inert chimic, fiind întâlnit întotdeauna în combinații chimice în care are valența 2. De altfel, şi pentru alți atomi se constată că valența acestora în combinațiile chimice este mai mare decât cea care rezultă din diagrama orbitalilor atomici corespunzătoare stării fundamentale. Acest lucru se explică prin *excitarea* unuia din electronii aflați pe ultima pătură a atomului, care formează pereche ↑↓ cu un alt electron, pe un orbital de energie mai mare, pe care poate să se aşeze cu spinul paralel, conducând la creşterea numărului de electroni cu spin necompensat şi astfel a valenței atomului. Acest proces are loc atunci când *energia necesară pentru excitarea electronului este compensată de energia degajată la formarea combinației chimice.* Saturarea unei valențe mai mari

înseamnă o scădere mai puternică a energiei datorită formării unui număr mai mare de legături.

În cazul atomului Be, deoarece diferența de energie între subpăturile 2s şi 2p este relativ mică, unul din electronii de pe subpătura 2s poate fi excitat pe subpătura 2p

$$Be: 1s^2\,2s^2 \rightarrow Be^*: 1s^2\,2s^1\,2p^1$$

unde simbolul (*) este folosit pentru a indica o stare excitată a atomului. Electronul excitat pe 2p se aşază cu spinul paralel cu cel al electronului rămas pe 2s, ceea ce explică valența 2 a atomului Be (Figura 3-22.b).

Observație: Orbitalii p (stări cu l = 1) sunt figurați pe diagrama energetică prin trei segmente, corespunzătoare celor trei valori ale celui de al treilea număr cuantic care definește starea orbitală a unui electron. Orbitalii p pot fi ocupați cu trei perechi de electroni ↑↓.

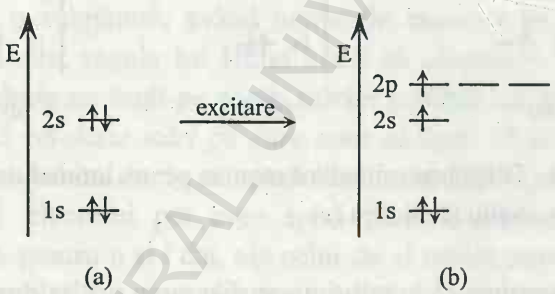


Figura 3-22 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de beriliu în stare fundamentală (a) şi în prima stare excitată (b)

În acelaşi mod, se justifică valența 3 în loc de 1 pentru atomul de bor $_5B$ (Figura 3-23), sau valența 4 în loc de 2 pentru atomul de carbon $_6C$ (Figura 3-24).

Diagrama orbitalilor pentru atomul de azot $_7N$ indică valența 3 (Figura 3-25). Excitarea unui electron al $_7N$ de pe 2s pe 2p nu conduce la creşterea valenței, deoarece acesta, conform principiului de excluziune, trebuie să aibă spinul antiparalel cu unul din cei trei electroni de pe această subpătură, ceea ce înseamnă tot trei electroni cu spin necompensat, ca şi pentru starea fundamentală. Creşterea valenței, de la 3 la 5, nu poate fi obținută decât prin excitarea electronului de pe 2s pe prima subpătură pe

care se poate aşeza cu spinul paralel, iar aceasta este subpătura 3s de pe următoarea pătură electronică. Diferența de energie între subpăturile 2s şi 3s este însă mare (vezi Figura 2-12) şi nu poate fi compensată prin scăderea energiei la saturarea valenței 5, cât ar rezulta prin excitarea 2s → 3s.

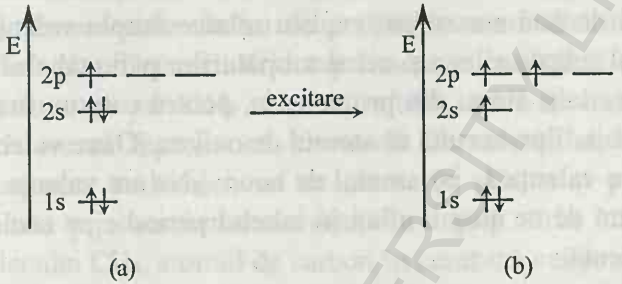


Figura 3-23 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de bor în stare fundamentală (a) şi în prima stare excitată (b)

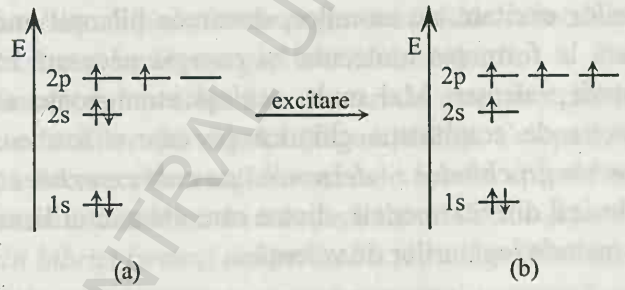


Figura 3-24 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de carbon în stare fundamentală (a) şi în prima stare excitată (b)

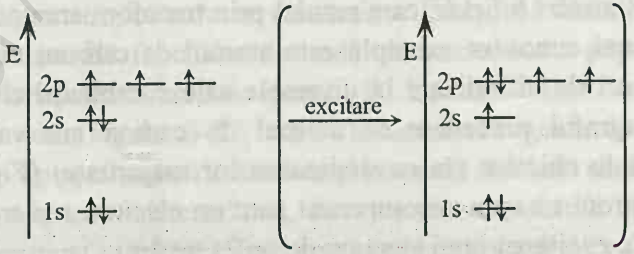


Figura 3-25 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de azot

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia degajată la formarea moleculei este suficientă doar pentru excitarea electronilor pe stări de energie relativ apropiată celei inițiale. Desigur, pentru atomi cu mai multe pături, descrierea devine mai complicată şi trebuie să se țină seama că metoda folosită pentru determinarea valenței atomilor este doar o metodă aproximativă. Folosind raționamentul de mai sus se pot explica relativ simplu valențele atomilor aflați în blocul subpăturilor s şi cel al subpăturilor p din tabelul periodic.

Pentru ceilalți atomi din prima serie, pentru care nu mai prezentăm diagramele orbitalilor, rezultă că atomul de oxigen $_8O$ are valența 2, atomul de fluor $_9F$ are valența 1, iar atomul de neon $_{10}Ne$ are valența 0. Este uşor de înțeles acum de ce atomii aflați în tabelul periodic pe aceleaşi coloane au aceeaşi valență.

Exemplele prezentate arată că metoda perechilor de electroni poate fi folosită pentru a determina valența elementelor chimice, însă trebuie avut în vedere că stările de valență ale atomilor izolați nu corespund întotdeauna cu stările de valență ale atomilor legați în moleculă. De multe ori, acestea corespund stărilor excitate ale atomilor, deoarece bilanțul energetic între energia degajată la formarea moleculei şi energia necesară excitării este favorabil creşterii valenței. Mai mult, acelaşi atom poate avea valență diferită în funcție de combinația chimică pe care o formează. *Valența atomilor în combinații chimice se determină pe cale experimentală* şi poate fi explicată folosind diferite modele, dintre care cel mai utilizat se bazează într-adevăr pe metoda legăturilor de valență.

3-6-2Hibridizarea

Stările de valență ale unor atomi în combinații chimice corespund unor aşa-numite *stări hibride*, care rezultă prin transformarea orbitalilor de valență. Cel mai cunoscut exemplu este atomul de carbon, care prezintă mai multe tipuri de hibridizare în diversele sale combinații chimice. Am văzut în paragraful precedent că atomul de carbon are valența 4 în combinațiile sale chimice (în covârşitoarea lor majoritate) (Figura 3-24). Cei patru electroni cu spin necompensat sunt un electron s şi trei electroni p, rezultați prin excitarea unui electron de pe 2s pe 2p.

Să analizăm, de exemplu, molecula de metan CH_4, în care atomul C își saturează valența 4 prin patru legături cu atomi de hidrogen, care au fiecare valența 1. Electronul de valență al atomului H este un electron s, ceea ce ar însemna că în molecula CH_4 se formează o legătură s-s și trei legături s-p, iar atunci una dintre legături ar avea energia diferită de a celorlalte trei, deoarece densitatea de probabilitate are distribuție diferită pentru orbitalii s și p. Determinările experimentale arată însă că toate cele patru legături din molecula CH_4 sunt *echivalente*, adică au aceeași energie. Aceasta se datorează faptului că electronii de valență ai atomului de carbon, la formarea moleculei, nu se găsesc în stări s și p, ci în stări hibride, rezultate prin combinarea orbitalilor s și p. Prin *hibridizare*, la formarea moleculei CH_4, atomul de carbon își combină cei patru orbitali de valență, un orbital s și trei orbitali p, cu formarea a patru orbitali hibrizi echivalenți, de tip sp^3. Cele patru legături C-H din molecula CH_4 sunt legături echivalente sp^3-s.

Este important de subliniat că *numărul orbitalilor hibrizi este egal cu numărul orbitalilor inițiali*, iar *energia orbitalilor hibrizi are o valoare intermediară între valorile energiei orbitalilor inițiali.*

Hibridizarea sp^3 a atomului de carbon este ilustrată pe diagrama energetică a orbitalilor de valență (Figura 3-26). Cei patru electroni de valență ocupă fiecare câte unul din orbitalii hibrizi sp^3, de energie egală. Orbitalii sp^3 sunt intermediari în energie între orbitalii s și p.

Orbitalii hibrizi formați din orbitali s și p au o distribuție a densității de probabilitate care permite o suprapunere mai puternică cu orbitalii de valență ai altor atomi și permit astfel scăderea accentuată a energiei la formarea moleculei.

Densitatea de probabilitate a orbitalilor hibrizi rezultă printr-un formalism matematic, în care se construiesc funcții de undă hibride, prin combinații liniare ale funcțiilor de undă ale orbitalilor s și p. Distribuția spațială a orbitalilor hibrizi poate fi înțeleasă însă intuitiv prin reprezentarea din Figura 3-27, care ilustrează, în general, combinarea orbitalilor de tip s, cu simetrie sferică, și p, cu cei doi lobi simetrici extinși spațial după o direcție determinată, de unde rezultă orbitali hibrizi cu doi lobi, însă pronunțat asimetrici. Suprapunerea cu orbitalii de valență ai altui atom se realizează pe lobul mai extins spațial.

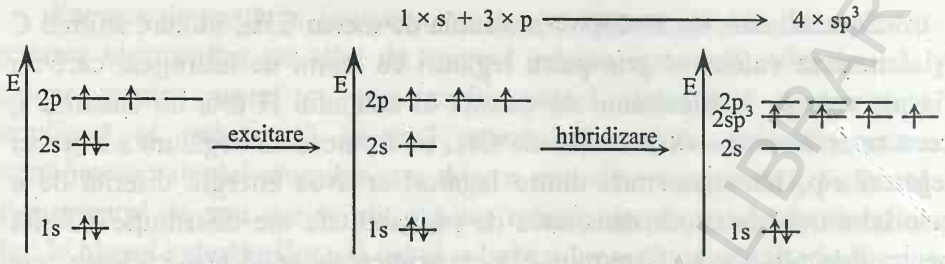


Figura 3-26 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp^3 a atomului de carbon

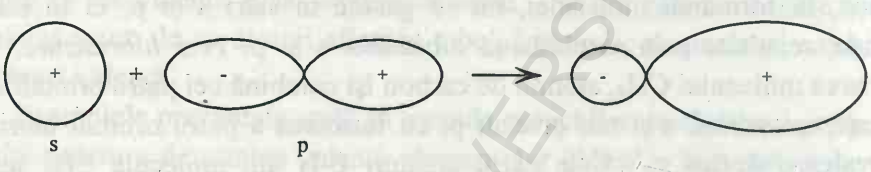


Figura 3-27 Reprezentare generală a densității de probabilitate a orbitalilor hibrizi rezultați din stări s și p

Observație: Subliniem că pe figură nu se specifică numărul de orbitali care se combină, distribuția rezultantă, cu unul din lobi pronunțat extins spațial după o direcție determinată, fiind caracteristică oricărei combinații a orbitalilor s și p.

Cei patru orbitali hibrizi sp^3 ai atomului de carbon au o orientare spațială care să „optimizeze" scăderea energiei la realizarea celor patru legături chimice (regula exactă care stabilește orientarea spațială a orbitalilor de valență ai unui atom într-o moleculă va fi enunțată în paragraful 3-6-5). Pentru aceasta, cei patru orbitali se dispun astfel încât unghiurile dintre oricare dintre ei să fie egale, ceea ce corespunde direcțiilor date de vârfurile unui tetraedru regulat (Figura 3-28). Centrul atomului de carbon se află în centrul tetraedrului, iar unghiul dintre direcțiile de extindere spațială a orbitalilor sp^3 este 109,5°. Pe figură sunt reprezentați numai lobii extinși spațial, adică cei pe care se realizează legătura.

Structura spațială a moleculelor se datorează particularităților de simetrie ale orbitalilor de valență, așa cum vom discuta într-un alt paragraf. Astfel, structura moleculei CH_4, rezultată prin hibridizarea sp^3 a atomului de carbon, este cea a unui tetraedru regulat, cu patru legături C-H de

lungime egală (1,1 Å) şi unghiul dintre legături 109,5° (Figura 3-29). Energia de legătură a celor patru legături echivalente C-H este 483 KJ/mol.

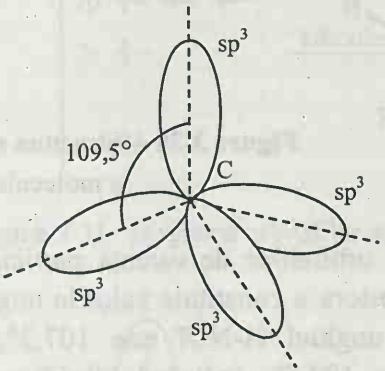
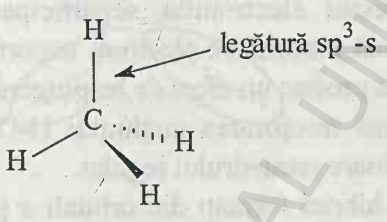


Figura 3-28 Distribuția spațială a orbitalilor hibrizi sp^3



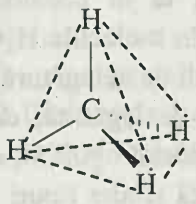


Figura 3-29 Structura spațială a moleculei CH_4

În molecula de etan C_2H_6, orbitalii de valență ai carbonului sunt tot orbitali hibrizi sp^3 (Figura 3-30). De această dată, lungimile legăturilor şi energia de legătură C-C şi, respectiv, C-H sunt diferite, însă unghiurile dintre legături sunt practic egale, foarte apropiate de cele din molecula CH_4. În molecula C_2H_6 există 1 legătură C-C sp^3-sp^3, de lungime 1,1 Å şi energie 376 KJ/mol, şi 6 legături C-H sp^3-s, de lungime 1,54 Å şi energie 420 KJ/mol, iar unghiul dintre două legături este 109.5° (H-C-H) şi, respectiv, 109.6° (H-C-C).

Există şi alți atomi a căror valență corespunde hibridizării sp^3, de exemplu atomul de siliciu, care face parte din aceeaşi grupă cu atomul de carbon, în unele din combinațiile sale chimice, dar şi atomul de azot în molecula de amoniac NH_3 sau atomul de oxigen în molecula de apă H_2O.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

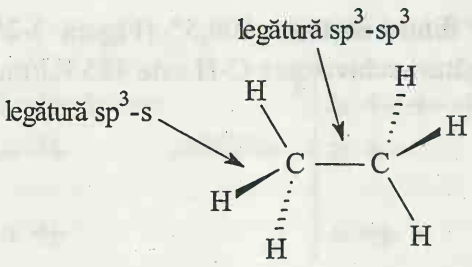


Figura 3-30 Structura spațială a moleculei C_2H_6

O indicație importantă asupra orbitalilor de valență participanți la legăturile chimice şi hibridizarea acestora o constituie valorile unghiurilor dintre legături. În molecula NH_3 unghiul H-N-H este 107,3°, iar în molecula H_2O unghiul H-O-H este 104,5°, indicând hibridizarea sp^3. Descrierea valenței atomilor şi a structurii moleculei în astfel de combinații trebuie să ia în considerare şi efectul electronilor neparticipanți. De exemplu, în molecula H_2O există două perechi de electroni neparticipanți (doi orbitali de nelegătură), iar aceştia produc un efect de respingere asupra orbitalilor de legătură, care determină micşorarea unghiului H-O-H sub valoarea „ideală" 109,5°, corespunzătoare tetraedrului regulat.

Există şi alte tipuri de orbitali hibrizi formați din orbitali s şi p. De exemplu, valența atomului de carbon în molecula de etilenă C_2H_4 corespunde hibridizării sp^2. La hibridizarea sp^2, carbonul transformă un orbital s şi doi orbitali p în trei orbitali hibrizi sp^2, lăsând un orbital p nehibridizat (Figura 3-31). Cei trei orbitali sp^2 se găsesc în acelaşi plan, formând unghiuri egale între ei, de 120° (Figura 3-32). Acest tip de hibridizare explică structura plană, cu unghiuri apropiate de 120° între legături, a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibrizi sp^2, cum este C_2H_4, dar şi molecula de benzen C_6H_6, fluorură de bor BF_3, dioxid de sulf SO_2, ozon O_3, ionul carbonat CO_3^{2-}, ionul nitrat NO_3^- etc.

Al treilea tip de hibridizare realizat cu orbitali s şi p este hibridizarea sp, un exemplu tipic fiind molecula de acetilenă C_2H_2. La hibridizarea sp carbonul combină un orbital s şi un orbital p cu formarea a doi orbitali hibrizi sp, lăsând doi orbitali p nehibridizați (Figura 3-33).

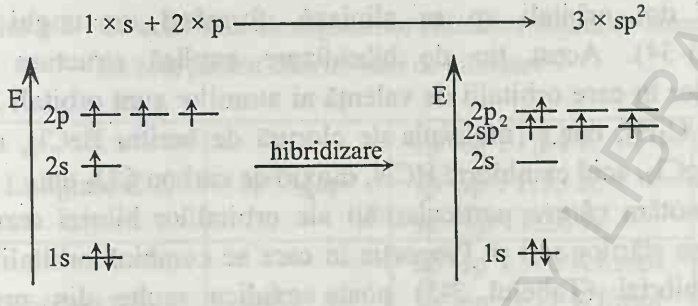


Figura 3-31 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp^2 a atomului $_6C$

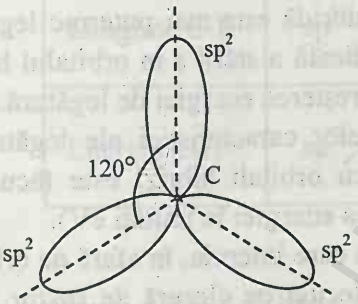


Figura 3-32 Distribuția spațială a orbitalilor hibrizi sp^2

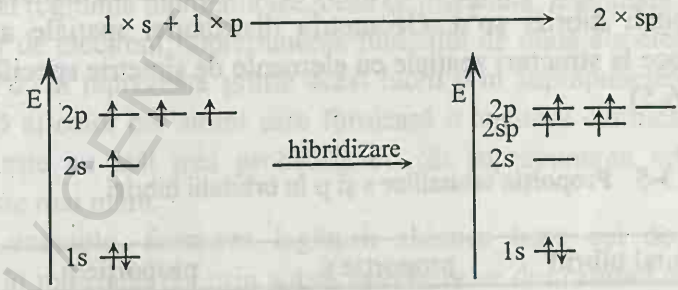


Figura 3-33 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp a atomului $_6C$

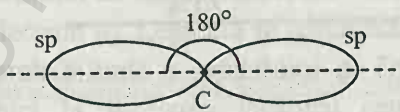


Figura 3-34 Distribuția spațială a orbitalilor hibrizi sp

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cei doi orbitali sp se aliniază, formând un unghi de 180° (Figura 3-34). Acest tip de hibridizare explică structura liniară a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibrizi sp, cum este C_2H_2, dar și molecula de clorură de beriliu $BeCl_2$, clorură de mercur $HgCl_2$, acid cianhidric HCN, dioxid de carbon CO_2 etc.

Să notăm câteva particularități ale orbitalilor hibrizi rezultați prin combinarea stărilor s și p. Proporția în care se combină orbitalii s și p în orbitalii hibrizi (Tabelul 3-5) poate explica multe din proprietățile legăturilor covalente. Cu cât este mai mare ponderea stării s în orbitalul hibrid, cu atât densitatea de probabilitate maximă se situează mai aproape de nucleu, iar electronul aflat în starea hibridă este mai puternic legat de nucleu. În consecință, o proporție mai ridicată a stării s în orbitalul hibrid conduce la scurtarea legăturii chimice și creșterea energiei de legătură.

O prezentare a evoluției principalelor caracteristici ale legăturilor chimice formate de atomul de carbon cu orbitali hibrizi este făcută în Tabelul 3-6 (vezi Anexa 5 pentru conversia energiei în unități eV).

Există și alte tipuri de hibridizare, în care intervin, în afară de orbitali s și p, și orbitali d. De exemplu, în molecula de clorură de fosfor PCl_5 atomul de fosfor participă cu cinci orbitali hibrizi sp^3d, în molecula de hexafluorură de sulf SF_6 atomul de sulf participă cu șase orbitali hibrizi sp^3d^2, iar în ionul de cianură de nichel $Ni(CN)_4^{2-}$ atomul de nichel participă cu patru orbitali hibrizi sp^2d. Geometria distribuției spațiale a acestor orbitali conduce la structuri spațiale cu elemente de simetrie specifice (vezi paragraful 3-6-5).

Tabelul 3-5 Proporția orbitalilor s și p în orbitalii hibrizi

Orbital hibrid	proporție s	proporție p
sp	50%	50%
sp^2	33%	67%
sp^3	25%	75%

Tabelul 3-6 Caracteristici ale legăturilor chimice formate de atomul de carbon, pentru diferite stări de hibrizare

Lungime C-C	$sp^3 \searrow sp$	sp^3-sp^3: 1,54 Å sp^2-sp^2: 1,33 Å sp - sp : 1,20 Å
Energie C-C	$sp^3 \nearrow sp$	sp^3-sp^3: 376 KJ/mol sp^2-sp^2: 611 KJ/mol sp - sp : 835 KJ/mol
Lungime C-H	$sp^3 \searrow sp$	sp^3-s: 1,10 Å sp^2-s: 1,076 Å sp-s : 1,06 Å
Energie C-H	$sp^3 \nearrow sp$	sp^3-s: 420 KJ/mol sp^2-s: 444 KJ/mol sp-s : 552 KJ/mol

3-6-3Legături σ şi π. Legături multiple

Formarea legăturilor chimice are loc datorită acumulării de sarcină negativă în regiunile dintre nuclee, ceea ce înseamnă, matematic, în metoda perechilor de electroni, suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor de valență. Putem reprezenta grafic acest lucru prin suprapunerea orbitalilor de valență ai celor doi atomi care formează o legătură chimică. Formarea legăturii este cu atât mai probabilă cu cât suprapunerea orbitalilor de valență este mai mare.

De exemplu, formarea legăturii chimice între cei doi atomi de hidrogen în molecula H_2, prin suprapunerea celor doi orbitali de valență s, este reprezentată în Figura 3-35.a. În molecula de acid fluorhidric HF, legătura se formează între orbitalul s al atomului de hidrogen şi orbitalul p al atomului de fluor (fluorul are valența 1, iar electronul său de valență este un electron p). Legătura se realizează după direcția de extindere a densității de probabilitate a orbitalului p. Distribuția spațială a celor doi orbitali atomici la formarea legăturii este reprezentată în Figura 3-35.b. În

molecula de fluor F_2, cei doi orbitali p se orientează după aceeaşi direcţie, astfel încât să realizeze gradul maxim de suprapunere, ca în Figura 3-35.c.

Pentru toate aceste exemple, legătura se formează după direcţia axei care uneşte centrele celor doi atomi, iar densitatea de probabilitate electronică rezultantă, la formarea legăturii, are simetrie cilindrică. Axa care uneşte centrele atomilor este axă de simetrie de rotaţie. O astfel de legătură chimică este o *legătură* σ. Dovada experimentală a simetriei cilindrice a densităţii de probabilitate electronică în legăturile σ este posibilitatea rotaţiei, practic libere, a unei părţi a moleculei faţă de cealaltă parte, cu care este legată prin legătură σ.

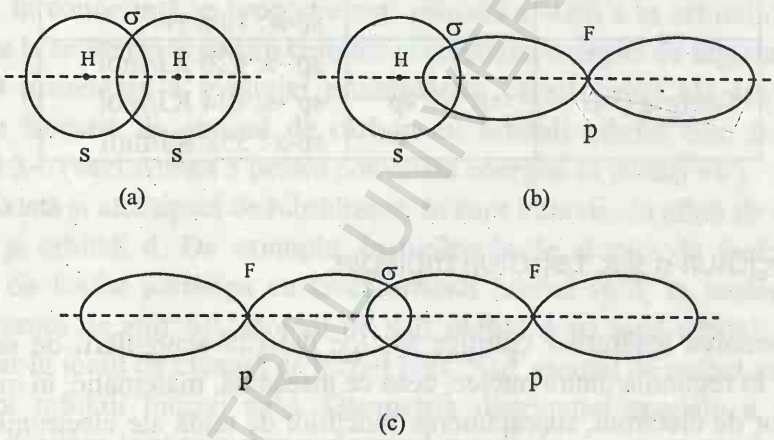


Figura 3-35 Distribuţia spaţială a orbitalilor de valenţă la formarea legăturilor chimice între doi atomi în moleculele H_2 (a), HF (b) şi F_2 (c)

Legăturile chimice în toate combinaţiile saturate sunt legături σ. În combinaţiile saturate între doi atomi se formează legături simple (la legătură participă o singură pereche de electroni), iar gradul maxim de suprapunere a celor doi orbitali de valenţă corespunde direcţiei date de axa care uneşte centrele atomilor, adică direcţia legăturii σ. În cazul combinaţiilor nesaturate, în care atomii sunt legaţi prin legături multiple, se realizează şi un alt mod de suprapunere a orbitalilor atomici de tip p, corespunzător aşa-numitei *legături* π. O legătură multiplă este constituită

din mai multe legături, dintre care una singură este legătură σ, iar restul sunt legături π.

Să luăm ca exemplu molecula O_2, în care cei doi atomi de oxigen formează o legătură dublă, prin două perechi de orbitali p. O pereche de orbitali p, să îi notăm p_z, formează o legătură σ. Se demonstrează că pentru cealaltă pereche de orbitali *suprapunerea maximă are loc atunci când direcțiile după care este extinsă densitatea de probabilitate sunt paralele și orientate perpendicular față de direcția legăturii* σ, ca în reprezentarea din Figura 3-36.a, pe care este figurat ca reper de orientare și un sistem de referință ortogonal drept. Legătura formată astfel între orbitalii p, notați în figură p_x, este o legătură π.

Observație: Să notăm că, aparent, în reprezentarea făcută, cele două distribuții nu se suprapun, însă ne reamintim aici convenția de reprezentare pentru distribuția unghiulară a densității de probabilitate și semnificația sa.

Legătura dublă în molecula O_2 se realizează printr-o legătură σ și o legătură π

$$O \overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}} O$$

Gradul de suprapunere a orbitalilor în legătura π este mai mic decât în legătura σ, de aceea legătura π este mai slabă decât legătura σ formată între aceeași atomi. Legătura dublă din molecula O_2 este reprezentată în Figura 3-36.b prin elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante. Suprapunerea maximă a orbitalilor p_x, orientați după direcții paralele, are loc în planul (x, z), definit de axa care unește centrele celor doi atomi (axa z, axa legăturii σ) și direcția x de extindere a orbitalilor. Acesta este plan de simetrie al distribuției electronice rezultante și este numit chiar *planul legăturii* π. Planul (y, z), care este plan nodal pentru orbitalii p_x, este plan nodal și pentru distribuția electronică în legătura π, după cum arată reprezentarea din Figura 3-36.c.

Putem extinde această schemă pentru a explica formarea legăturii triple în molecula N_2

$$N \overset{\sigma}{\underset{\pi}{\overset{\pi}{\equiv}}} N$$

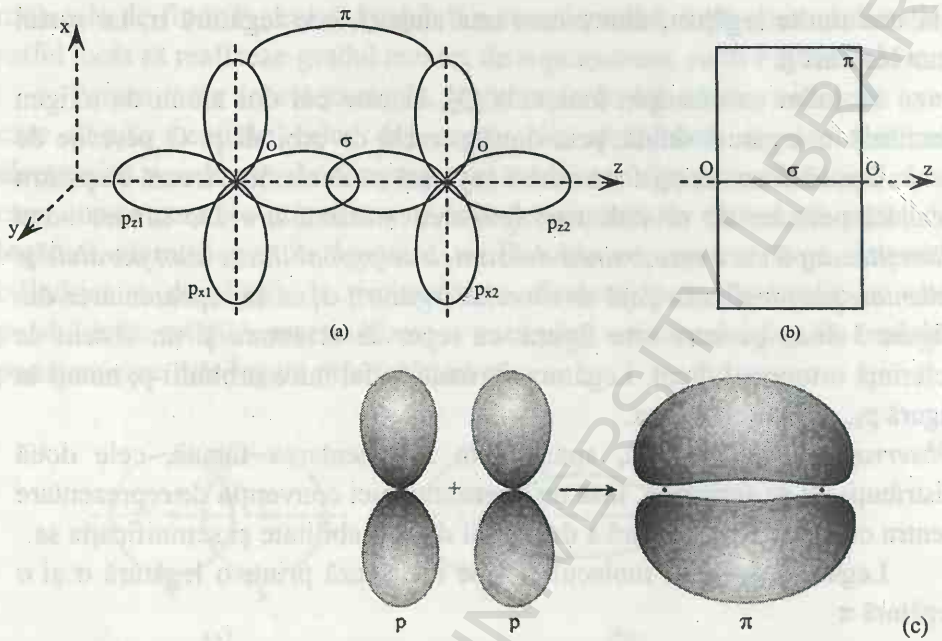


Figura 3-36 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii duble în molecula O_2 (a), elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante în legătura dublă (b) și distribuția electronică în legătura π (c)

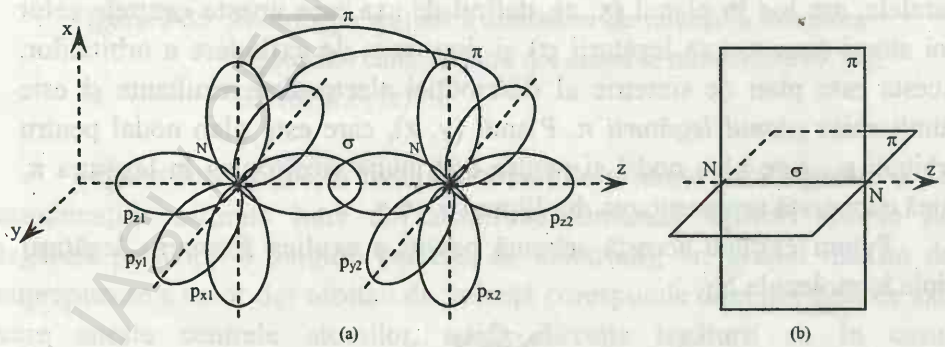


Figura 3-37 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii triple în molecula N_2 (a) și elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante în legătura triplă (b)

în care cele trei perechi de orbitali p formează o legătură σ şi două legături π (Figura 3-37.a), având ca elemente de simetrie ale distribuției electronice rezultante axa definită de direcția legăturii σ şi cele două plane reciproc perpendiculare ale legăturilor π, orientate ca în Figura 3-37.b.

Descrierea făcută pentru O_2 şi N_2 poate fi folosită şi pentru alte molecule în care se formează legături multiple.

3-6-4Legături carbon-carbon

Moleculele organice există într-o mare varietate de forme şi dimensiuni. Structura acestor molecule se datorează, în principal, legăturilor chimice pe care le formează atomul de carbon, care constituie baza compuşilor organici. Carbonul poate fi considerat unul dintre cei mai „ingenioşi" atomi, cu un număr impresionant de compuşi chimici, fiind un exemplu de comportament complex al atomilor la formarea structurilor moleculare stabile.

Atomul de carbon are valența 4 în majoritatea combinațiilor sale chimice şi poate forma legături simple (C-C), duble (C=C), triple (C≡C), dar şi de tip intermediar, participând la diferitele sale legături chimice cu orbitali de valență hibrizi, rezultați prin hibridizare sp^3, sp^2 sau sp.

Carbonul participă în combinațiile sale saturate cu orbitali hibrizi sp^3. În acest caz, atomul de carbon formează patru legături simple, de tip σ, cu alți patru atomi. Configurația cu patru orbitali hibrizi sp^3, având distribuția din Figura 3-28, asigură suprapunerea maximă cu orbitalii de valență ai celorlalți atomi din combinație şi permite scăderea accentuată a energiei la formarea celor patru legături chimice. Reluând exemplul tipic al moleculei de metan CH_4, suprapunerea orbitalilor de valență ai atomului de carbon cu orbitalii de valență ai atomului de hidrogen poate fi reprezentată ca în Figura 3-38. Structura moleculelor, sau a grupărilor funcționale din molecule complexe, în care carbonul formează legături simple, este tetraedrică, cu unghiurile dintre legături foarte apropiate de cele ale tetraedrului regulat din CH_4. Din această categorie, fac parte, de exemplu, molecula de etan C_2H_6, tetraclorură de carbon CCl_4, clorură de metil CH_3Cl, cloroform $CHCl_3$ etc.

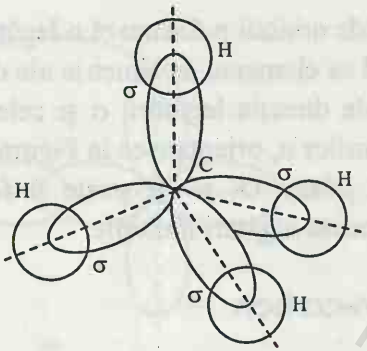


Figura 3-38 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în molecula CH_4

Hibridizarea sp^2 se realizează în combinațiile în care atomul de carbon participă prin legături duble. Legătura dublă între doi atomi de carbon se formează printr-o legătură σ și o legătură π, iar configurația cea mai „avantajoasă" pentru o suprapunere maximă a orbitalilor de valență necesită ca o pereche de orbitali atomici p să rămână disponibili pentru a se orienta perpendicular față de direcția legăturii σ și a forma legătura π. Astfel, la formarea legăturii duble, atomul de carbon lasă un orbital p nehibridizat și transformă în orbitali echivalenți doar ceilalți trei orbitali de valență, un orbital s și doi orbitali p. Cei trei orbitali hibrizi sp^2 au distribuția din Figura 3-32, ceea ce conduce la structura trigonală plană, cu unghiuri dintre legături de aproximativ 120°, a moleculelor sau a grupărilor funcționale în care atomul de carbon formează legătură dublă

$$C \overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}} C$$

cum sunt molecula de etilenă C_2H_4, dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$, aldehidă formică H_2CO etc. Figura 3-39 prezintă, ca exemplu, orientarea legăturilor în molecula C_2H_4, în care unghiul H-C-H este 117°.

Cel de al treilea tip de hibridizare, sp, se realizează în combinațiile în care atomul de carbon formează legături triple

$$C \overset{\sigma}{\underset{\pi}{\overset{\pi}{\equiv}}} C$$

La formarea legăturii triple, care este constituită dintr-o legătură σ și două legături π, atomul de carbon lasă doi orbitali p nehibridizați, care se

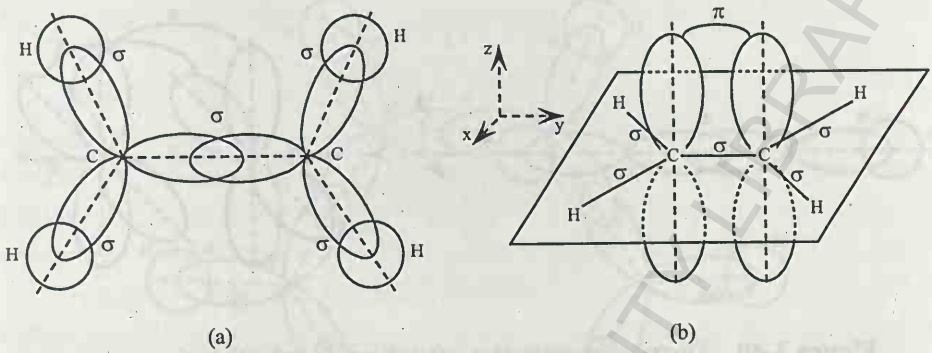


Figura 3-39 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii chimice în C_2H_4, cu legăturile σ în planul moleculei (x, y) (a) și orientarea în spațiu a legăturii π între orbitalii p nehibridizați (direcția axei z) față de planul moleculei (b)

orientează reciproc perpendicular și perpendicular pe direcția legăturii σ (ca în Figura 3-37.a), transformând în orbitali echivalenți doar ceilalți doi orbitali de valență, un orbital s și un orbital p. Carbonul realizează acest tip de hibridizare și la formarea a două legături duble cu alți doi atomi de carbon

$$C \overset{\sigma}{=} C \overset{\sigma}{=} C$$

Cei doi orbitali hibrizi sp au distribuția din Figura 3-34, ceea ce conduce la structura liniară a unor molecule precum cea de acetilenă C_2H_2, acid cianhidric HCN, dioxid de carbon CO_2 etc. Figura 3-40 prezintă ca exemplu orientarea legăturilor în molecula C_2H_2.

În afară de cele trei tipuri de legături descrise, corespunzătoare celor trei tipuri de hibridizare, atomul de carbon poate realiza și legături de tip intermediar. O formă particulară de legătură chimică se întâlnește în molecula de benzen C_6H_6.

În această moleculă, fiecare atom de carbon se leagă cu alți doi atomi de carbon și un atom de hidrogen, formând legăturile prin orbitali hibrizi sp^2, ca în molecula C_2H_4. Orbitalii hibrizi participă la formarea de legături σ în același plan, ceea ce explică structura plană cu simetrie hexagonală a moleculei, cu unghiuri de 120° între oricare două legături (Figura 3-41.a).

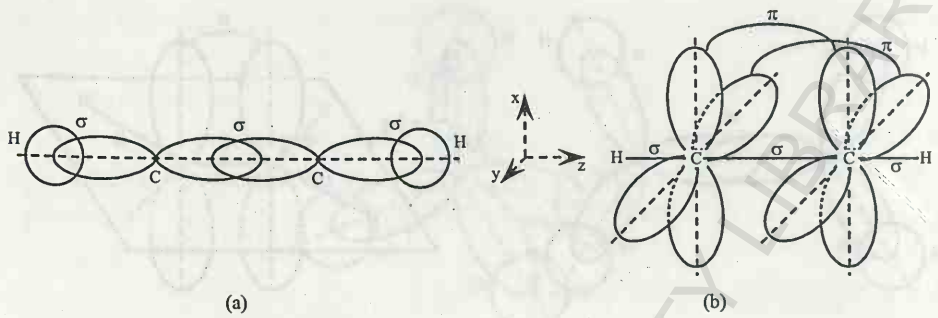


Figura 3-40 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în C_2H_2, cu legăturile σ și structura liniară a moleculei (a) și orientarea în spațiu a legăturilor π între orbitalii p nehibridizați față de axa moleculei (b)

Pentru fiecare atom de carbon rămâne câte un orbital p nehibridizat, să îl notăm p_z, orientat după o axă perpendiculară pe planul moleculei, ca în reprezentarea în spațiu din Figura 3-41.b. În total, pentru cei șase atomi de carbon, există șase electroni p_z. Cei șase orbitali p_z din molecula C_6H_6 formează un *orbital molecular π nelocalizat*, cu o distribuție inelară a densității de probabilitate, care cuprinde întreaga moleculă (Figura 3-42). Cei șase electroni nu mai sunt localizați fiecare pe câte un atom de carbon, ci se deplasează de-a lungul inelului benzenic, realizând legături chimice „mobile". O dovadă a mobilității electronilor din orbitalul π o constituie diamagnetismul pronunțat al moleculei C_6H_6. Cei șase electroni π, care aparțin inelului benzenic în ansamblu, sunt *electroni nelocalizați*. Delocalizarea electronilor π conduce la o foarte bună stabilitate a structurii chimice și poate fi întâlnită și în alte molecule, în general, cele în care există alternanță de legături simple și duble, cum sunt molecula de ozon O_3, ionul carbonat CO_3^{2-} etc.

Fiecărei legături carbon-carbon îi revine câte un electron π, care adăugat perechii de electroni care formează legătura σ între doi atomi de carbon învecinați, înseamnă că o legătură carbon-carbon în molecula C_6H_6 se formează cu trei electroni. Acestea sunt legături intermediare între cele simple (doi electroni) și cele duble (patru electroni).

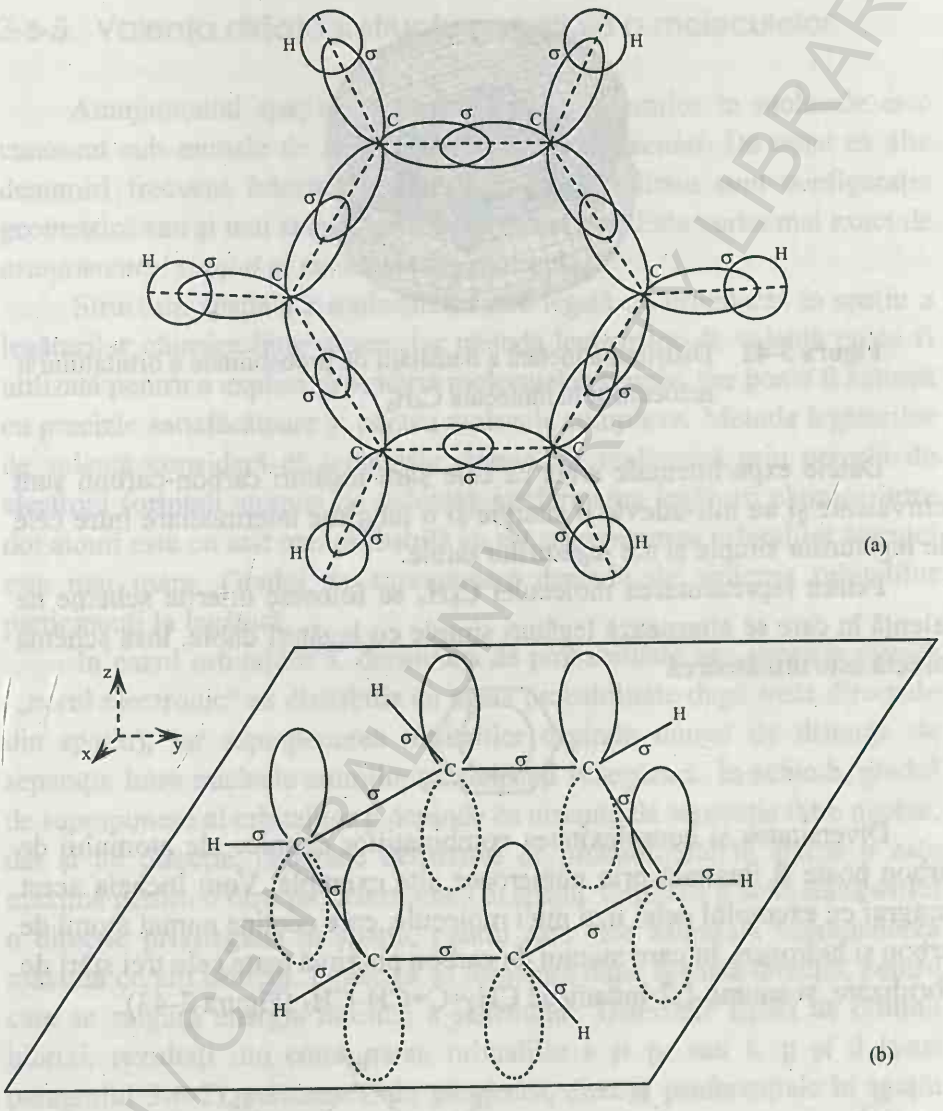


Figura 3-41 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în molecula C_6H_6, cu legăturile σ în planul moleculei (x, y) (a) și orientarea în spațiu a orbitalilor p nehibridizați (direcția axei z) față de planul moleculei (b)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

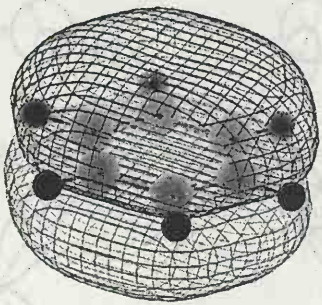


Figura 3-42 Distribuția inelară a densității de probabilitate a orbitalului π nelocalizat în molecula C_6H_6

Datele experimentale arată că cele şase legături carbon-carbon sunt echivalente şi au într-adevăr o energie şi o lungime intermediare între cele ale legăturilor simple şi ale legăturilor duble.

Pentru reprezentarea moleculei C_6H_6 se folosesc diferite scheme de valență în care se alternează legături simple cu legături duble, însă schema corectă este următoarea

Diversitatea şi complexitatea combinațiilor chimice ale atomului de carbon poate fi ilustrată prin numeroase alte exemple. Vom încheia acest paragraf cu exemplul celei mai mici molecule, care conține numai atomi de carbon şi hidrogen, în care atomul de carbon prezintă toate cele trei stări de hibridizare, şi anume 1,2-butadienă $CH_2=C=CH-CH_3$ (Figura 3-43).

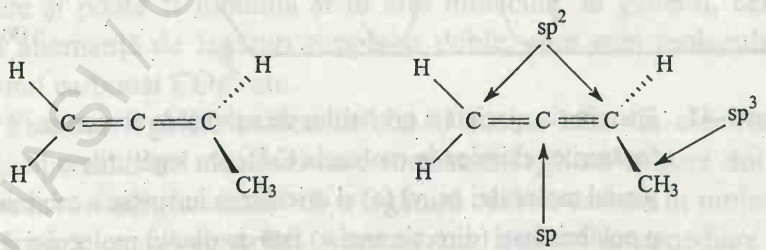


Figura 3-43 Structura spațială a moleculei şi stările de hibridizare ale atomului de carbon în $CH_2=C=CH-CH_3$

3-6-5 Valenţa dirijată şi structura spaţială a moleculelor

Aranjamentul spațial (tridimensional) al atomilor în molecule este cunoscut sub numele de *structură spațială a moleculei*. De notat că alte denumiri frecvent folosite în literatura de specialitate sunt configurația geometrică sau şi mai simplu geometria moleculei. Este vorba mai exact de *aranjamentul spațial al nucleelor* din moleculă.

Structura spațială a moleculelor este legată de orientarea în spațiu a legăturilor chimice între atomi, iar metoda legăturilor de valență poate fi utilizată pentru a explica geometria moleculelor simple, dar poate fi extinsă cu precizie satisfăcătoare şi pentru molecule complexe. Metoda legăturilor de valență consideră că legăturile chimice se realizează prin perechi de electroni (orbitali atomici de valență), iar formarea legăturii chimice între doi atomi este cu atât mai probabilă cu cât suprapunerea orbitalilor atomici este mai mare. Gradul de suprapunere depinde de simetria orbitalilor participanți la legătură.

În cazul orbitalilor s, densitatea de probabilitate are simetrie sferică („norul electronic" se distribuie cu egală probabilitate după toate direcțiile din spațiu), iar suprapunerea orbitalilor depinde numai de distanța de separație între nucleele atomilor participanți la legătură. În schimb, gradul de suprapunere al orbitalilor p depinde de distanța de separație între nuclee, dar şi de direcție, deoarece densitatea de probabilitate în stările p este maximă pentru o direcție determinată în spațiu. Orbitalii p selectează astfel o direcție privilegiată în spațiu, pentru care este asigurată suprapunerea maximă cu alți orbitali. Legătura se formează după această direcție, pentru care se asigură energia minimă a sistemului. Diferitele tipuri de orbitali hibrizi, rezultați din combinarea orbitalilor s şi p, sau s, p şi d (vezi paragraful 3-6-2), selectează, de asemenea, direcții preferențiale în spațiu pentru formarea legăturilor chimice.

Particularitățile de simetrie ale distribuției spațiale a orbitalilor atomici explică orientarea legăturilor de valență, sau așa-numita valență dirijată, care determină structura spațială a moleculelor. Parametrii de bază care definesc structura spațială a moleculei sunt *lungimea legăturilor* (distanțele între centrele atomilor participanți la legătură, sau distanțele

internucleare) şi *unghiurile de valenţă* (unghiurile formate în moleculă de direcţiile axelor care leagă centrele atomilor participanţi la legătură).

Geometria moleculelor depinde de numărul perechilor de electroni de legătură (orbitalii de valenţă), dar şi de numărul perechilor de electroni neparticipanţi la legătură. Aceştia din urmă, deşi nu contribuie la formarea legăturii chimice, au un rol important din punct de vedere structural şi conduc la împărţirea moleculelor în două categorii.

Grupul 1: Molecule care nu au perechi de electroni neparticipanţi, pentru care geometria moleculei este identică cu geometria definită de distribuţia spaţială a orbitalilor de valenţă (adică perechile de electroni de legătură).

Grupul 2: Molecule care au una sau mai multe perechi de electroni neparticipanţi, pentru care stabilirea geometriei se face în două etape. În prima etapă, se stabileşte distribuţia spaţială a orbitalilor de valenţă, după care în cea de a doua se ia în considerare efectul distribuţiei spaţiale a electronilor neparticipanţi asupra geometriei orbitalilor de valenţă. Prezenţa electronilor neparticipanţi conduce la respingeri electrostatice ale fiecărei perechi de electroni neparticipanţi cu alte perechi de electroni neparticipanţi, precum şi cu perechile de electroni de legătură (orbitalii de valenţă), având ca rezultat modificarea unghiurilor de valenţă.

Regula generală, care rezultă din studiul structurii moleculelor, este că *perechile de electroni ↑↓ dintr-o moleculă realizează un aranjament spaţial în care, pe o suprafaţă sferică ipotetică, să fie cât mai depărtate unele de altele.* Regula, *valabilă atât pentru perechile de electroni formate prin legături între doi atomi, cât şi pentru perechile de electroni neparticipanţi,* este enunţată chiar în denumirea metodei utilizate pentru stabilirea structurii moleculelor, care are la bază metoda legăturilor de valenţă, cunoscută sub acronimul VSEPR (*V*alence *S*hell *E*lectron *P*air *R*epulsion).

Există *cinci tipuri principale de geometrie a distribuţiei spaţiale a orbitalilor de valenţă,* de unde rezultă *treisprezece tipuri de structură spaţială a moleculelor.* Aceste tipuri stau la baza clasificării moleculelor în grupuri de simetrie (vezi Anexa 2). Cele cinci tipuri de geometrie de bază, care sunt corelate cu numărul perechilor de electroni de legătură, sunt prezentate în Tabelul 3-7. Cele treisprezece tipuri de structură spaţială a moleculelor, asociate celor cinci tipuri de geometrie de bază din

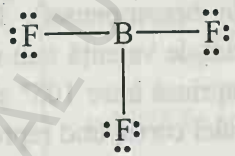
Tabelul 3-7, sunt prezentate cu exemple în Tabelul 3-8, unde sunt specificate şi tipurile de hibridizare asociate geometriilor de bază.

Structura spaţială a moleculelor poate fi explicată şi cu ajutorul aşa-numitelor *diagrame Lewis*, studiate în chimie. Diagramele Lewis sunt un model de reprezentare a structurii electronice a moleculelor, cu specificarea perechilor de electroni de valenţă şi electroni neparticipanţi ai atomilor componenţi. Astfel de diagrame se pot scrie, de obicei, pentru atomii din blocurile s şi p ale tabelului periodic.

În diagramele Lewis, atomii sunt notaţi prin simbolurile lor chimice. Fiecărei legături chimice între doi atomi, marcate printr-o linie care uneşte atomii, îi corespunde o pereche de electroni de valenţă, iar electronii neparticipanţi ai fiecărui atom sunt reprezentaţi prin puncte care se găsesc în afara legăturilor. Electronii de valenţă fiind „puşi în comun" de către cei doi atomi, fac parte din structura electronică a ambilor atomi.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
FIZICĂ

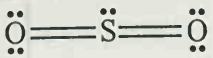
Să reluăm cele două exemple din Tabelul 3-8 pentru care geometria de bază este trigonală plană. Diagrama Lewis pentru molecula BF_3 este



(3-64)

Atomul de bor $_5B$ are trei orbitali de valenţă, cu care formează trei legături simple cu atomi de fluor şi nu are electroni neparticipanţi. La formarea moleculei, cei trei orbitali de valenţă se combină cu formarea a trei orbitali hibrizi sp^2. Molecula face parte din Grupul 1, având o structură plană, cu unghiuri egale între legături, aşa cum prevede distribuţia spaţială a orbitalilor hibrizi sp^2.

În schimb, diagrama Lewis a moleculei SO_2



(3-65)

arată că atomul de sulf $_{16}S$ are patru orbitali de valenţă, cu care formează două legături duble cu atomi de oxigen şi o pereche de electroni neparticipanţi, care modifică unghiurile de valenţă. Starea de valenţă a

atomului corespunde tot hibridizării sp^2 şi este reprezentată pe diagrama din Figura 3-44 (pe care sunt figurați numai orbitalii corespunzători păturii n = 3).

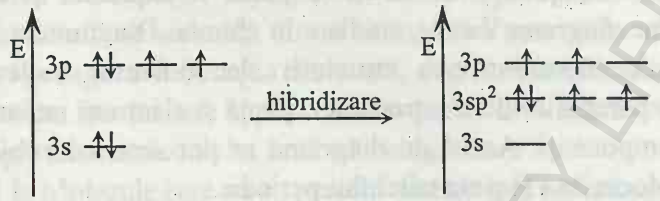


Figura 3-44 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp^2 a atomului de sulf

În atom rămân doi orbitali p nehibridizați pentru a forma legăturile π din cele două legături duble. Ceilalți patru electroni ocupă cei trei orbitali hibrizi sp^2. Unul din orbitali este ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți ↑↓ şi din cauza forțelor de respingere electrostatică „ocupă" mai mult spațiu decât ceilalți doi orbitali, care sunt ocupați cu cei doi electroni de valență (cu spin necompensat). Din acest motiv, structura moleculei este plană, cu unghiul de valență mai mic decât valoarea „ideală" 120° (unghiul are o valoare cuprinsă între 105° şi 120°). Distribuția spațială a orbitalilor şi structura moleculei corespund reprezentărilor din Figura 3-45.

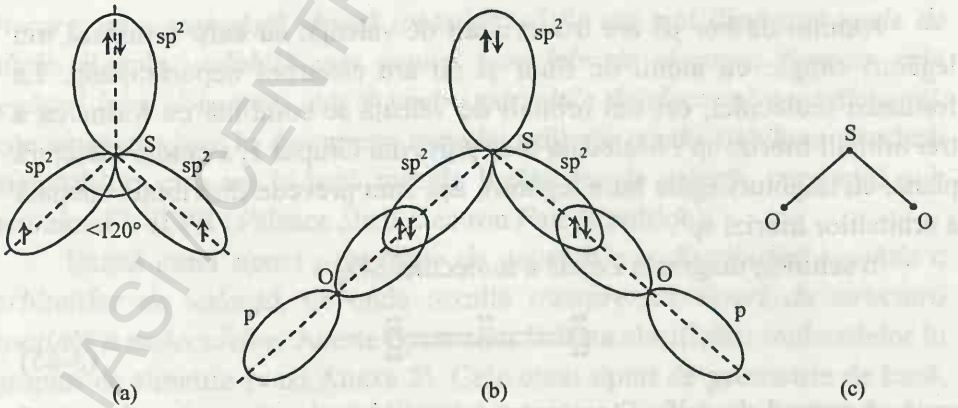
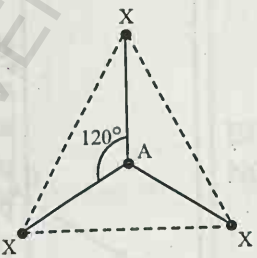
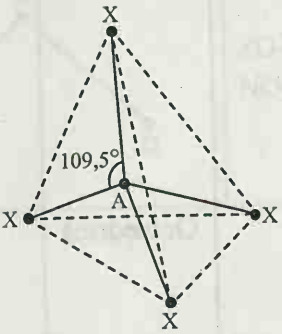


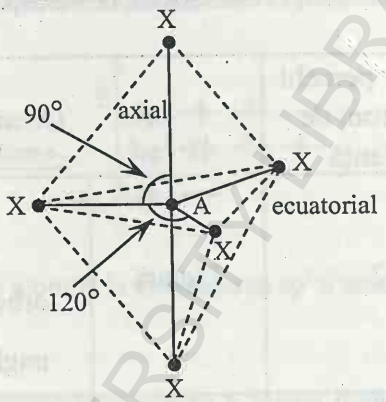
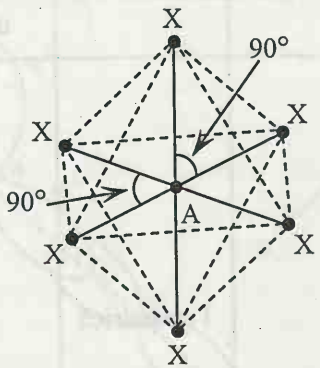
Figura 3-45 Distribuția spațială a orbitalilor sp^2 ai atomului de sulf (a), distribuția orbitalilor în planul moleculei la formarea legăturilor σ în SO_2 (b) şi structura moleculei SO_2 (c)

Tabel 3-7 Principalele tipuri de geometrie a distribuției spațiale a orbitalilor de valență în molecule

Număr perechi electroni de valență	Geometrie și caracteristici	
2	Liniară	 orbitali aliniați unghi de valență 180°
3	Trigonală plană	 orbitali în același plan unghi de valență 120°
4	Tetraedrică	 orbitali orientați după vârfurile unui tetraedru regulat unghi de valență 109,5°

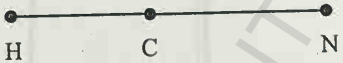
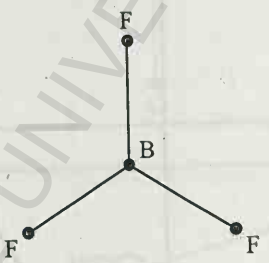
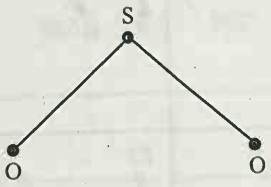
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 3-7 (continuare)

5	Bipiramidă trigonală	 doi orbitali axiali (aliniați) și trei orbitali ecuatoriali într-un plan perpendicular pe axa celorlalți doi, care definesc două piramide triunghiulare regulate având planul orbitalilor ecuatoriali ca bază comună unghiuri de valență 90° și 120°
6	Octaedrică	 orbitali orientați după axele unui sistem ortogonal drept, care definesc un octaedru regulat unghi de valență 90°

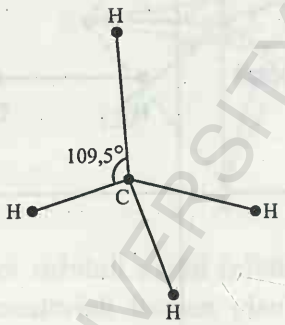
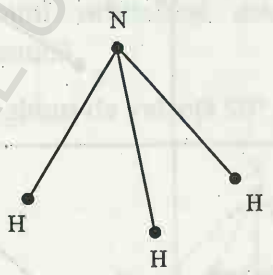
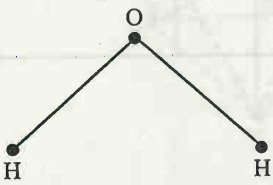
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 3-8 Tipuri de structură spațială a moleculelor

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Liniară hibridizare sp	liniară		BeH_2, $BeCl_2$, CO_2, HCN, C_2H_2
Trigonală plană hibridizare sp^2	trigonală plană		BF_3, SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-}
	unghiulară		SO_2, O_3, NO_2^-, $PbCl_2$

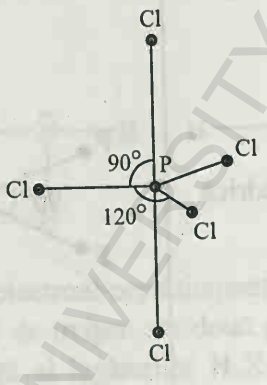
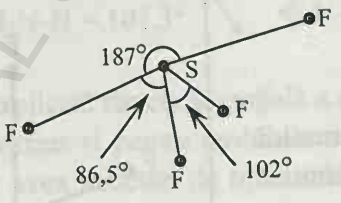
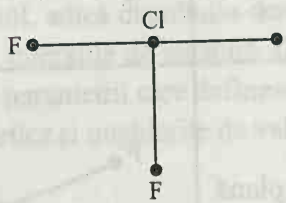
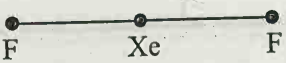
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 3-8 (continuare)

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Tetraedrică hibridizare sp^3	tetraedrică		CH_4, XeO_4, CCl_4, SiH_4, ClO_4^-, NH_4^+
	piramidă trigonală		NH_3, PF_3, H_3O^+, XeO_3, ClO_3^-
	unghiulară		H_2O, SO_2, H_2S, SF_2

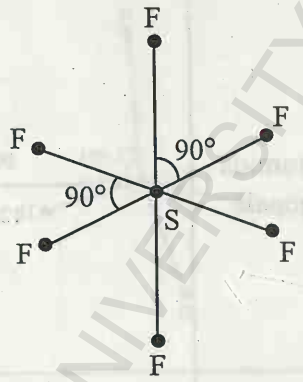
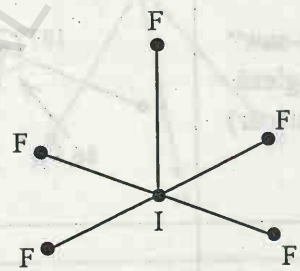
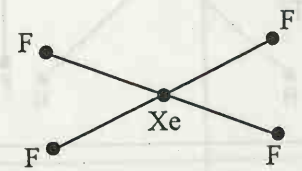
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 3-8 (continuare)

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Bipiramidă trigonală hibridizare sp^3d	bipiramidă trigonală		PCl_5, PF_3Cl_2, SOF_4, AsF_5
	„see-saw" (în engleză = balansoar)		SF_4, $TeCl_4$, IF_4^+, $IO_2F_2^-$, XeO_2F_2
	în formă de "T"		ClF_3, BrF_3
	liniară		XeF_2, I_3^-, IF_2^-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

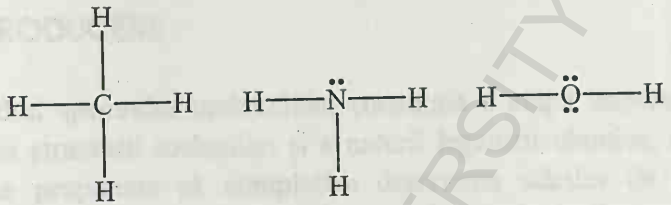
Tabel 3-8 (continuare)

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Octaedrică hibridizare sp^3d^2	octaedrică		SF_6, SF_4Cl_2, $SF_2Cl_2Br_2$, IOF_5
	piramidă pătratică		IF_5, TeF_5^-, $XeOF_4$
	pătrată plană		XeF_4, XeF_2Cl_2, ICl_4^-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În moleculele din Tabelul 3-8 prezentate ca exemple pentru geometria tetraedrică, şi anume CH_4, NH_3 şi H_2O, stările de valenţă ale atomilor C, N şi respectiv O corespund aceluiaşi tip de hibridizare, sp^3, iar structura moleculelor şi unghiurile de valenţă demonstrează efectul repulsiv al electronilor neparticipanţi.

Diagramele Lewis



(3-66)

arată că atomul de carbon nu are electroni neparticipanţi, în timp ce atomul de azot are o pereche, iar atomul de oxigen are două perechi de electroni neparticipanţi. Unghiul de valenţă al legăturilor H-X-H evoluează de la valoarea „ideală" în CH_4, către valori mai mici

$$\sphericalangle \text{H-C-H} = 109{,}5° \searrow \sphericalangle \text{H-N-H} = 107{,}3° \searrow \sphericalangle \text{H-O-H} = 104{,}5°$$

În acelaşi mod, poate fi explicată structura spaţială a oricărei molecule simple. Acest model poate fi extins şi pentru molecule complexe, în care diferite grupări funcţionale vor avea structuri de tipul celor enumerate, dar desigur structura moleculei în ansamblu poate deveni foarte complicată.

Observaţie: Caracterizarea completă a unei molecule cuprinde toate elementele descrise în acest capitol, adică distribuţia densităţii electronice şi nivelurile de energie electronică, energiile de legătură ale tuturor legăturilor chimice din moleculă, precum şi parametrii care definesc structura spaţială a moleculei, adică lungimea legăturilor şi unghiurile de valenţă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ. SPECTRELE MOLECULELOR

4-1 INTRODUCERE

Studiul spectrelor moleculelor constituie o etapă importantă pentru înțelegerea structurii moleculei și a naturii legăturii chimice, iar în acest capitol ne propunem să completăm descrierea stărilor de mișcare în molecule, pentru a avea imaginea de ansamblu a nivelurilor energetice ale unei structuri moleculare. Elementele de bază legate de interacțiunea radiației electromagnetice cu sistemele de particule încărcate, care permit înțelegerea mecanismelor de producere a spectrelor atomilor și moleculelor, sunt prezentate în Anexa 3.

Diagrama nivelurilor energetice pentru o moleculă este mai complicată decât cea corespunzătoare unui atom. O moleculă prezintă grade de libertate în plus față de un atom, datorate capacității moleculei, și mai precis a structurii sale constituite din nuclee, de a se roti și oscila față de centrul de masă al sistemului. Aceste mișcări se adaugă mișcării electronilor în câmpul creat de nuclee. Pentru a calcula energia totală a moleculei și a obține imaginea completă a stărilor energetice moleculare, trebuie să ținem seama de toate tipurile de mișcare, precum și de interacțiunile dintre acestea.

Un sistem atât de complex poate fi descris folosind metode aproximative. Măsurători spectroscopice au arătat că energia unei molecule cuprinde trei componente principale, acestea fiind energia electronică E_e, energia de oscilație E_{osc} și energia de rotație E_{rot}, care sunt cuprinse în domenii de valori foarte diferite (prin ordine de mărime!), iar structura nivelurilor arată astfel că pentru fiecare stare electronică există un set de niveluri asociate cu stările de oscilație ale nucleelor, iar fiecare nivel de oscilație cuprinde o succesiune de niveluri asociate stărilor de rotație ale moleculei. Se poate spune că nivelurile de oscilație reprezintă structura fină

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a unui nivel electronic, iar nivelurile de rotație structura fină a unui nivel de oscilație.

Structura nivelurilor energetice sugerează că se pot obține soluții aproximative ale ecuației Schrödinger pentru o moleculă prin separarea acesteia în trei ecuații, una care descrie mișcările electronilor, a doua pentru oscilația nucleelor și a treia pentru rotația nucleelor. Energia totală a unei molecule poate fi astfel exprimată, în aproximația de ordin zero, ca suma energiilor asociate celor trei tipuri de mișcări

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot} \qquad (4\text{-}1)$$

În această aproximație, o moleculă este caracterizată prin trei seturi de niveluri energetice și anume niveluri electronice, niveluri de oscilație și niveluri de rotație. Datorită diferențelor mari între energii, spectrele care rezultă în urma tranzițiilor între nivelurile energetice ale unei molecule se situează în trei regiuni spectrale diferite (clasificarea regiunilor spectrale este prezentată în Anexa 3). În funcție de energia disponibilă pentru excitarea moleculei, se obțin, în ordinea crescătoare a energiei implicate

- *spectre de rotație pură*, care implică energii E_{rot} de ordinul 10^{-4} - 10^{-3} eV (ordinul de mărime al energiei de agitație termică), în urma tranzițiilor între niveluri de rotație obținându-se spectre de linii (linii foarte apropiate între ele) situate în domeniul IR îndepărtat – microunde,
- *spectre de oscilație – rotație*, pentru care tranzițiile au loc între niveluri de oscilație cu energii E_{osc} de ordinul 10^{-2} - 10^{-1} eV, conducând la obținerea unor spectre de bandă, situate în domeniul IR,
- *spectre electronice*, care rezultă prin tranziții între niveluri electronice, cu energii E_e de ordinul a câțiva eV, care conduc la obținerea unor spectre de bandă, situate în domeniul vizibil - UV.

O reprezentare schematică a nivelurilor energetice și a tranzițiilor, figurate în absorbție, care conduc la obținerea spectrelor unei molecule, este făcută în Figura 4-1.

Desigur, într-o tratare mai precisă trebuie luate în considerare și interacțiunile dintre cele trei tipuri de mișcări (cuplajele dintre mișcarea electronilor și mișcarea nucleelor și dintre mișcările nucleelor), care conduc la introducerea unor termeni de corecție în expresia energiei

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot} + \Delta E_{e-osc} + \Delta E_{e-rot} + \Delta E_{osc-rot} \qquad (4\text{-}2)$$

BCU BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

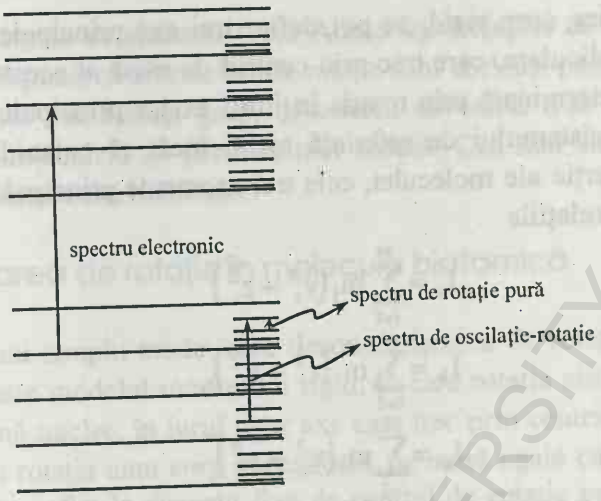


Figura 4-1 Diagrama nivelurilor energetice şi tranziţiilor între niveluri ale unei molecule

ceea ce complică şi mai mult tabloul stărilor energetice moleculare. Însă într-o primă aproximaţie, descrierea stărilor de mişcare şi interpretarea spectrelor moleculelor se face suficient de bine prin separarea regiunilor spectrale menţionate mai sus.

4-2 MIŞCAREA DE ROTAŢIE ÎN MOLECULE. SPECTRE DE ROTAŢIE

4-2-1 Clasificarea moleculelor din punct de vedere al mişcării de rotaţie

Mişcarea de rotaţie în molecule este descrisă ca rotaţia structurii constituite din nuclee în jurul unor axe care trec prin centrul de masă al moleculei. Desigur, în molecule complexe sunt posibile şi rotaţii ale unor părţi ale moleculei faţă de altele, însă vom discuta doar cazul rotaţiei întregului sistem. O moleculă în rotaţie, descrisă clasic, poate fi aproximată cu un corp rigid (distanţele între nuclee sunt fixe) şi caracterizată prin momentele de inerţie, în raport cu un sistem de coordonate, solidar legat de

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

corp. Pentru orice corp rigid, se pot defini trei axe principale de inerţie, reciproc perpendiculare, care trec prin centrul de masă al acestuia. Rotaţia corpului este determinată prin rotaţia în jurul axelor principale de inerţie. Alegând axele sistemului de referinţă astfel încât să coincidă cu axele principale de inerţie ale moleculei, cele trei momente principale de inerţie se definesc prin relaţiile

$$I_a = \sum_{i=1}^{N} m_i \left(y_i^2 + z_i^2\right)$$
$$I_b = \sum_{i=1}^{N} m_i \left(z_i^2 + x_i^2\right) \qquad (4\text{-}3)$$
$$I_c = \sum_{i=1}^{N} m_i \left(x_i^2 + y_i^2\right)$$

unde N este numărul de atomi, sau mai exact nuclee, din moleculă, m_i masa, iar x_i, y_i, z_i coordonatele nucleului i în sistemul de referinţă mobil, solidar legat de corp, cu originea în centrul de masă.

Observaţie: La descrierea mişcărilor nucleelor în molecule se foloseşte frecvent termenul de *atom* în loc de *nucleu*, deoarece nucleul conţine, practic, întreaga masă a atomului.

Moleculele se clasifică, din punct de vedere al mişcării de rotaţie, după relaţiile dintre momentele principale de inerţie, în patru grupe.

1. Molecule liniare, cu $I_a = I_b$ şi $I_c = 0$, grup din care fac parte toate moleculele biatomice, dar şi molecule poliatomice liniare, cum sunt CO_2, CS_2, SCO, HCN, C_2H_2, C_2N_2 etc.
2. Molecule de tip rotator sferic, cu $I_a = I_b = I_c (\neq 0)$, exemple fiind CH_4, SF_6, CI_4, UF_6 etc.
3. Molecule de tip rotator simetric, cu $I_a = I_b \neq I_c (\neq 0)$, alungit sau aplatizat, după cum $I_c > I_a = I_b$, respectiv $I_c < I_a = I_b$, cum sunt BF_3, NH_3, CH_3Cl, CH_3OH, CH_3CN etc.
4. Molecule de tip rotator asimetric, cu $I_a \neq I_b \neq I_c (\neq 0)$, exemple fiind H_2O, SO_2, CH_2Cl_2 etc.

Această clasificare este utilizată atât în tratarea clasică, dar şi în tratarea cuantică a mişcării de rotaţie în molecule, fiind direct corelată cu simetria structurii spaţiale a moleculelor şi cu clasificarea moleculelor în

grupuri punctuale de simetrie (vezi Anexa 2). Relaţiile de cuantificare a energiei şi dispunerea nivelurilor de rotaţie sunt aceleaşi pentru moleculele care fac parte din acelaşi grup, descrierea devenind mai complicată pe măsură ce moleculele au simetrie mai redusă. Cea mai simplă descriere corespunde moleculei biatomice.

4-2-2Mişcarea de rotaţie în molecula biatomică

Cel mai simplu model care descrie mişcarea de rotaţie în molecula biatomică este modelul rotatorului rigid, în care rotaţia sistemului alcătuit din cele două nuclee, în jurul unor axe care trec prin centrul de masă, este înlocuită cu rotaţia unui corp punctiform, de masă egală cu masa redusă a sistemului μ, aflat la distanţă fixă de centrul de rotaţie egală cu distanţa internucleară de echilibru R_0 (semnificaţia parametrului R_0 a fost descrisă în capitolul precedent).

Această descriere este susţinută de relaţiile clasice care definesc momentul de inerţie, energia cinetică şi momentul cinetic în mişcarea de rotaţie a unui sistem de două particule. Să considerăm o moleculă biatomică ce conţine două nuclee de masă m_1, respectiv m_2, aflate la o distanţă egală cu distanţa internucleară de echilibru R_0.

Momentele de inerţie ale structurii constituite din cele două nuclee, aflate în rotaţie în jurul axelor principale de inerţie, care trec prin centrul de masă (CM) (Figura 4-2), sunt

$$I_a = I_b = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2, \; I_c \cong 0, \tag{4-4}$$

unde R_1 şi R_2 sunt coordonatele centrului de masă

$$R_1 = \frac{m_2 R_0}{m_1 + m_2}, \; R_2 = \frac{m_1 R_0}{m_1 + m_2}, \tag{4-5}$$

Rezultă că mişcarea de rotaţie în molecula biatomică constă în rotaţia în jurul unei axe perpendiculare pe axa care uneşte centrele celor doi atomi (axa internucleară) şi care trece prin centrul de masă, fiind caracterizată de un singur moment de inerţie, pe care îl notăm simplu I.

Prin înlocuirea relaţiilor (4-5) în (4-4) se obţine

$$I = \mu R_0^2 \tag{4-6}$$

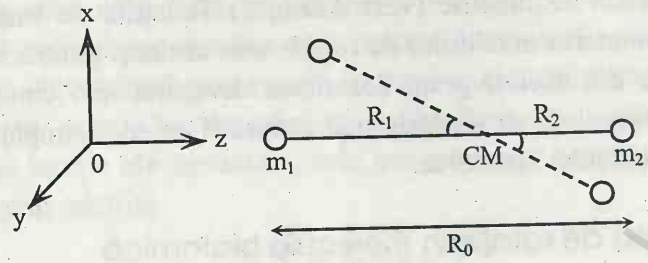


Figura 4-2 Mişcarea de rotaţie în molecula biatomică

unde μ este masa redusă a sistemului, definită ca

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{4-7}$$

Se poate arăta simplu că energia cinetică a mişcării de rotaţie în molecula biatomică este

$$E = \frac{I\omega^2}{2} \tag{4-8}$$

iar momentul cinetic al mişcării de rotaţie (momentul cinetic unghiular) este

$$\left|\vec{J}\right| = I\omega \tag{4-9}$$

Relaţia dintre energia de rotaţie şi momentul cinetic este

$$E_J = \frac{\left|\vec{J}\right|^2}{2I} \tag{4-10}$$

Relaţiile (4-6), (4-8) şi (4-9) arată că, din punct de vedere dinamic, *mişcarea de rotaţie în molecula biatomică se reduce la rotaţia unui corp punctiform, de masă egală cu masa redusă a sistemului* μ, *aflat la distanţă fixă de centrul de rotaţie egală cu distanţa internucleară de echilibru* R_0. Echivalenţa celor două reprezentări este ilustrată în Figura 4-3.

Acest model este folosit în tratarea cuantică, unde mişcarea de rotaţie în molecula biatomică este descrisă prin ecuaţia rotatorului sferic

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi(\theta,\varphi) = E\,\psi(\theta,\varphi) \tag{4-11}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

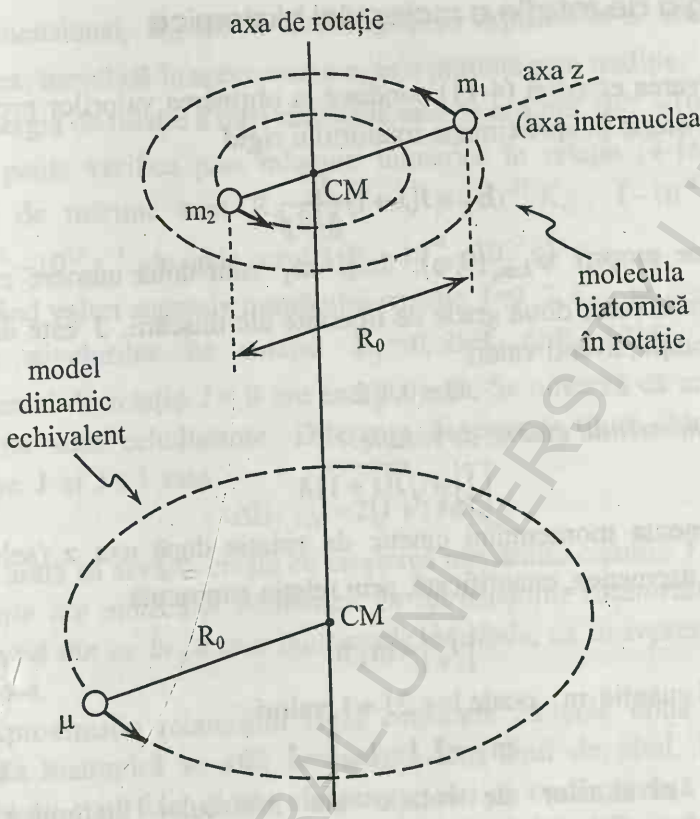


Figura 4-3 Modelul dinamic echivalent pentru rotația în molecula biatomică

unde θ şi φ sunt coordonatele unghiulare sferice corespunzătoare celor două grade de libertate ale mişcării.

Este important de reținut că ecuația (4-11) descrie mişcarea de rotație *liberă*, deoarece se consideră că nu există un câmp de forțe care să constrângă mişcarea de rotație a structurii constituite din nuclee (energia potențială este nulă).

Observație: Ecuația (4-11) reprezintă partea unghiulară a oricărei ecuații de undă care descrie mişcarea unei particule în câmp de forțe centrale, deoarece, în acest caz, potențialul are simetrie sferică, $V(\vec{r})=V(r)$, iar $V(\theta,\varphi)=0$.

4-2-3Energia de rotaţie a moleculei biatomice

Rezolvarea ecuaţiei (4-11) conduce la obţinerea valorilor proprii ale *energiei de rotaţie* în aproximaţia rotatorului rigid

$$E_J = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{4-12}$$

şi a funcţiilor proprii $\psi_{J,m_J}(\theta,\varphi)$. J şi m_J sunt două numere cuantice corespunzătoare celor două grade de libertate ale mişcării. J este *numărul cuantic de rotaţie*, având valori

$$J = 0,1,2 \ldots \tag{4-13}$$

şi cuantifică *momentul cinetic de rotaţie*

$$\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar \tag{4-14}$$

Componenta momentului cinetic de rotaţie după axa z (selectată) $\left|\vec{J}_z\right|$ este, de asemenea, cuantificată, prin relaţia cunoscută

$$\left|\vec{J}_z\right| = m_J\,\hbar \tag{4-15}$$

unde numărul cuantic m_J poate lua $2J+1$ valori

$$m_J = J, J-1 \ldots -J \tag{4-16}$$

Energia nivelurilor de rotaţie ale moleculei biatomice este cuantificată prin relaţia (4-12), iar stările de rotaţie sunt stări degenerate (cu excepţia nivelului fundamental $J=0$), având gradul de degenerare $2J+1$, deoarece numărul funcţiilor proprii ψ_{J,m_J} corespunzătoare unei valori proprii E_J este $2J+1$.

Observaţie: Expresia energiei de rotaţie poate fi regăsită simplu din formula clasică (4-10), utilizând binecunoscuta relaţie de cuantificare a momentului cinetic (4-14).

De cele mai multe ori, se foloseşte următoarea expresie a energiei de rotaţie

$$E_J = J(J+1)hB_0 \tag{4-17}$$

unde B_0 este *constanta de rotaţie* a moleculei

$$B_0 = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_0^2} \tag{4-18}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dimensional, B_0 este o frecvenţă şi se exprimă în s^{-1} sau Hz, însă denumirea, introdusă în spectroscopie, este păstrată prin tradiţie.

Energia de rotaţie a unei molecule este de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV, aşa cum se poate verifica prin înlocuiri numerice în relaţia (4-16), în care ordinele de mărime sunt $R_0 \sim 10^{-10}$ m, $\mu \sim 10^{-27}$ Kg, $I \sim 10^{-47}$ Kg·m^2 I, $B_0 \sim 10^{11} - 10^{12}$ s^{-1}, de unde rezultă $E_J \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ eV.

Dând valori succesiv numărului cuantic $J = 1, 2, 3...$, se obţin valorile energiei nivelurilor de rotaţie $E_J = 0, 2hB_0, 6hB_0, 12hB_0...$ Nivelul fundamental de rotaţie $J = 0$ are energie nulă. Se observă că nivelurile de rotaţie nu sunt echidistante. Diferenţa de energie între două niveluri succesive J şi J + 1 este

$$\Delta E_{J,J+1} = 2(J+1)hB_0 \qquad (4\text{-}19)$$

ceea ce arată că aceasta creşte cu creşterea numărului cuantic J. *Nivelurile de rotaţie ale moleculei biatomice, în aproximaţia rotatorului rigid, se depărtează din ce în ce mai mult unele de altele*, ca în reprezentarea din Figura 4-4.

Aproximaţia rotatorului rigid consideră că cele două nuclee din molecula biatomică se află la distanţă fixă unul de altul. În realitate, nucleele nu sunt fixe, ci pot efectua mişcări de oscilaţie faţă de poziţiile care definesc configuraţia de echilibru a moleculei (configuraţia de energie minimă). Datorită acestor oscilaţii, pentru stări de rotaţie de energie ridicată, se manifestă aşa-numita *întindere centrifugală*, care conduce la creşterea distanţei internucleare pe măsură ce rotaţia se face cu viteză mai mare. Acest efect poate fi luat în considerare în calcule folosind metoda perturbaţiilor şi conduce la introducerea unui termen de corecţie în expresia energiei de rotaţie, care devine

$$E_J = J(J+1)hB_0 - [J(J+1)]^2 hD_0 \qquad (4\text{-}20)$$

în care D_0 este constanta de întindere centrifugală, având, de asemenea, dimensiunea unei frecvenţe. Datorită termenului de *corecţie*, diferenţa între nivelurile succesive de rotaţie începe să scadă

$$\Delta E_{J,J+1} = 2(J+1)hB_0 - 4(J+1)^3 hD_0 \qquad (4\text{-}21)$$

Efectul este semnificativ numai pentru valori mari ale lui J, deoarece constanta D_0 are valori foarte mici, $D_0 \leq 10^{-4} B_0$, astfel încât aproximația rotatorului rigid este suficient de exactă în majoritatea cazurilor.

4-2-4Spectrul de rotație al moleculei biatomice

Dacă molecula are un moment electric de dipol permanent, așa cum este cazul tuturor moleculelor biatomice care nu conțin nuclee identice, prin tranziții între niveluri de rotație $J' \rightarrow J''$, se obțin *spectre de rotație pură*. Emisia de radiație se datorează rotației momentului electric de dipol, iar absorbția are loc în urma interacțiunii momentului de dipol cu câmpul electric al radiației incidente (vezi Anexa 3). Moleculele biatomice cu nuclee identice, cum este, de exemplu, molecula de oxigen O_2, care nu au moment electric de dipol permanent, nu au spectre de rotație pură.

Regulile de selecție pentru tranzițiile permise cu emisie sau absorbție de radiație prin mecanismul de dipol electric (radiație de dipol) sunt analoage cu cele pentru tranzițiile radiative ale atomilor, adică

$$\Delta J = \pm 1 \qquad (4\text{-}22)$$

ceea ce arată că sunt permise tranziții radiative numai între niveluri succesive de rotație, $J \rightarrow J+1$ sau $J+1 \rightarrow J$. În aproximația rotatorului rigid, diferența de energie dintre nivelurile de rotație succesive J, $J+1$ este dată de (4-21). Frecvența liniilor spectrale rezultă din

$$\Delta E_{J,J+1} = h\nu \qquad (4\text{-}23)$$

și este

$$\nu = 2(J+1)B_0 \qquad (4\text{-}24)$$

de unde rezultă că *spectrul de rotație pură al moleculei biatomice este constituit din linii echidistante.* Diferența, în frecvență, între două linii succesive ale spectrului, este constantă

$$\Delta\nu = 2B_0 \qquad (4\text{-}25)$$

Denumirea de *constantă de rotație pentru* B_0 a fost propusă, de altfel, plecând de la date experimentale care au arătat că liniile spectrului de rotație al unei molecule biatomice au frecvențele $2B_0$, $4B_0$, $6B_0$ ... Liniile spectrului de rotație sunt situate în domeniul IR îndepărtat –

microunde (ν are acelaşi ordin de mărime ca B_0, $10^{11}-10^{12}\,s^{-1}$), iar experimental pot fi observate exclusiv în absorbţie. Figura 4-4 prezintă o diagramă a nivelurilor de rotaţie, a tranziţiilor între acestea şi a spectrului cu linii echidistante obţinut în absorbţie pentru o moleculă biatomică tipică.

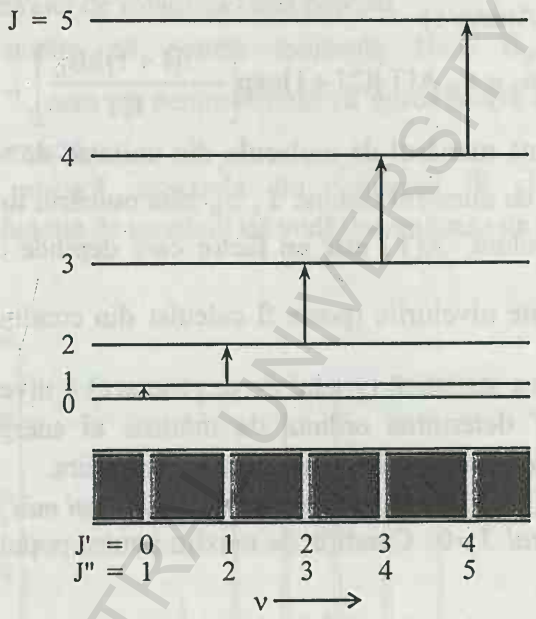


Figura 4-4 Diagrama nivelurilor de rotaţie cu tranziţiile radiative între acestea şi reprezentarea schematică a spectrului de rotaţie pentru o moleculă biatomică (cu nuclee diferite)

În cazul tranziţiilor între niveluri cu valori mari ale lui J, datorită efectului de întindere centrifugală, liniile spectrului de rotaţie, descrise prin

$$\nu = 2(J+1)B_0 - 4(J+1)^3 D_0 \qquad (4\text{-}26)$$

nu mai sunt echidistante, ci încep să se apropie cu creşterea numărului cuantic J.

Intensitatea liniilor spectrului de rotaţie este determinată de distribuţia moleculelor pe niveluri de rotaţie. Energiile corespunzătoare mişcării de rotaţie în molecule sunt mai mici sau cel mult de ordinul de

mărime al energiei de agitație termică. Energia termică (energia mișcării de translație) a moleculelor la temperatura camerei este de ordinul $KT \cong 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ eV, astfel încât ciocnirile între molecule, datorită agitației termice, pot transfera energia necesară excitării moleculelor pe niveluri de rotație. În acest caz, distribuția moleculelor pe niveluri energetice de rotație este o distribuție de echilibru termic, fiind descrisă de legea de distribuție Boltzmann (vezi Anexa 1)

$$n_J = n_0 A(T)(2J+1)\exp\left[-\frac{J(J+1)hB_0}{KT}\right] \qquad (4\text{-}27)$$

unde n_J reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum aflate pe nivelul de rotație cu numărul cuantic J, n_0 este numărul total de molecule din unitatea de volum, $A(T)$ este un factor care depinde de temperatură, același pentru toate nivelurile (poate fi calculat din condiția $\sum_{J=0}^{\infty} n_J = n_0$), iar $2J+1$ ponderea statistică (gradul de degenerare) a nivelului de rotație J. Termenul KT determină ordinul de mărime al energiei de agitație termică, K fiind constanta Boltzmann, iar T temperatura.

Din relația (4-27) rezultă că *nivelul de rotație cel mai populat nu este nivelul fundamental* $J=0$. Condiția de maxim pentru populația nivelurilor de rotație este

$$\frac{dn_J}{dJ} = 0 \qquad (4\text{-}28)$$

de unde rezultă că nivelul cel mai populat este cel cu numărul cuantic de rotație

$$J_{max} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{2KT}{hB_0}} - 1\right) \qquad (4\text{-}29)$$

Observație: Notația J_{max} nu se referă la valoarea maximă pentru numărul cuantic J, ci la n_J maxim.

Distribuția moleculelor pe niveluri de rotație determină intensitatea liniilor din spectrul de rotație, deoarece numărul de tranziții radiative de pe un nivel energetic dat, și astfel numărul de fotoni și intensitatea liniei

spectrale, sunt toate proporționale cu numărul de sisteme atomice aflate pe acel nivel (vezi Anexa 3).

Spectrul de rotație al moleculei de acid clorhidric HCl constituie un exemplu ideal pentru discuția din acest paragraf, având toate caracteristicile prezentate de teorie (Figura 4-5). Liniile spectrale sunt echidistante, iar intensitatea liniilor prezintă un maxim corespunzător tranziției de pe nivelul de rotație cel mai populat.

Să mai notăm că pentru molecula HCl $B_0 = 10{,}35\,cm^{-1}$ și $D_0 = 0{,}0004\,cm^{-1}$, ceea ce demonstrează că aproximația rotatorului rigid este suficient de exactă.

Observație: În practică, spectrele din domeniul IR și microunde se înregistrează în funcție de numărul de undă, iar unitatea de măsură utilizată este cm^{-1}.

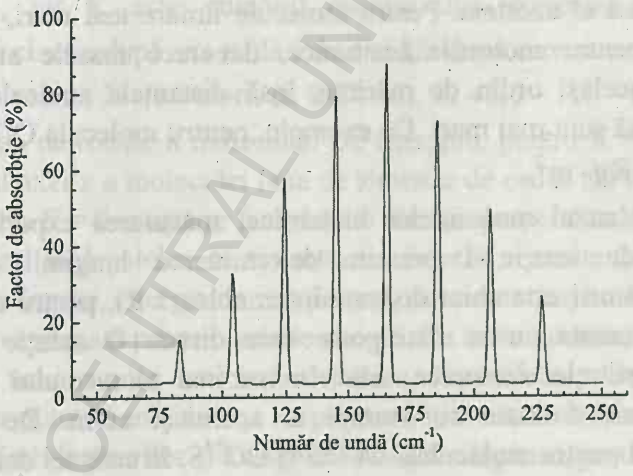


Figura 4-5 Spectrul de rotație, înregistrat în intervalul 50 - 250 cm^{-1}, pentru vapori de HCl

Spectroscopia de rotație este una din tehnicile spectroscopice utilizate pentru elucidarea unor probleme de structură și dinamică moleculară. De exemplu, un spectru de tipul celui din Figura 4-5 permite, prin măsurarea constantei de rotație B_0 (dată de separația liniilor

spectrale), calcularea momentului de inerţie I şi apoi determinarea distanţei internucleare de echilibru R_0.

4-2-5 Mişcarea de rotaţie în molecule complexe

Ca şi în cazul moleculei biatomice, momentele principale de inerţie ale moleculelor poliatomice, care duc la clasificarea moleculelor prezentată în paragraful 4-2-1, sunt principalii parametri care determină energia lor de rotaţie. În funcţie de structura spaţială a moleculei şi simetria acesteia, se obţin diferite expresii pentru energia de rotaţie.

Pentru molecule liniare, expresia energiei de rotaţie este aceeaşi ca cea pentru moleculele biatomice, dată de relaţia (4-12) $E_J = J(J+1)hB$, unde constanta de rotaţie este $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$, I fiind momentul de inerţie la rotaţia în raport cu o axa perpendiculară pe axa moleculei şi care trece prin centrul de masă al acesteia. Pentru molecule liniare mai mari, I este mai mare decât pentru molecule biatomice, deoarece masele atomilor au aproximativ acelaşi ordin de mărime, însă distanţele nucleelor faţă de centrul de masă sunt mai mari. De exemplu, pentru molecula OCS (liniară) $I = 1{,}38 \cdot 10^{-45}\ Kg \cdot m^2$.

Dacă în cazul moleculelor biatomice, măsurarea experimentală a momentului de inerţie I permite determinarea lungimii legăturilor (lungimea legăturii este chiar distanţa internucleară R), pentru moleculele poliatomice aceasta nu se mai poate face direct. O soluţie este însă utilizarea substituţiei izotopice, adică măsurarea momentului de inerţie pentru molecule formate cu izotopi ai aceluiaşi atom. De exemplu, măsurarea lui I pentru moleculele $OC^{32}S$ şi $OC^{34}S$, în care cei doi izotopi ai sulfului, $^{32}_{16}S$ şi $^{34}_{16}S$, au mase diferite, permite determinarea lungimii legăturilor din moleculă, deoarece deşi masele atomilor se modifică, lungimea legăturilor rămâne aceeaşi, pentru că aceasta depinde numai de structura electronică a moleculei, nu şi de masele nucleelor. Pentru cele două molecule se găsesc valori ale lui I diferite, astfel încât din cele două determinări pot fi calculate cele două necunoscute, adică lungimea legăturilor O-C şi C-S din moleculă.

Pentru molecule de tip rotator sferic, care sunt caracterizate, de asemenea, printr-un singur moment de inerție, energia de rotație are din nou aceeași expresie ca cea a moleculei biatomice, dată de relația (4-12), unde B depinde de momentul de inerție al moleculei. De exemplu, pentru molecula CCl_4 (rotator sferic) $B \cong 5\,cm^{-1}$.

Pentru molecule de tip rotator simetric, molecula este caracterizată prin două momente de inerție, I_b și I_c, cel de al treilea, I_a, fiind egal cu I_b. Se pot defini atunci două constante de rotație

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}, \tag{4-30}$$

iar energia de rotație este

$$E_{J,K} = J(J+1)hB + K^2 h(C-B) \tag{4-31}$$

unde J și K sunt două numere cuantice care iau valori întregi. J cuantifică momentul cinetic de rotație $\left|\vec{J}\right|$ al moleculei, luând valorile cunoscute $J = 0, 1, 2 \ldots$, iar K este numărul cuantic din expresia componentei momentului cinetic după axa z (dată de direcția după care se calculează I_c) și poate lua atunci $2J+1$ valori, ca în (4-16), $K = J, J-1 \ldots -J$. K descrie astfel direcția de rotație a moleculei. De exemplu, pentru K = J rotația se face în jurul axei z a moleculei (axa de simetrie de ordin cel mai înalt), în timp ce pentru K = 0 rotația se face după o direcție perpendiculară pe axa z.

În cazul moleculelor de tip rotator asimetric, caracterizate prin trei momente de inerție, energia de rotație este, de asemenea, cuantificată, dar nu poate fi exprimată printr-o relație simplă. Cu toate acestea, spectrele de rotație ale unui număr suficient de mare de molecule de tip rotator asimetric au putut fi analizate și au permis obținerea de informații precise asupra lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături, precum și asupra barierelor de energie pentru rotația internă.

În afară de rotația întregii structuri constituite din nuclee, în cazul moleculelor complexe este posibilă și rotația unei părți a moleculei față de alta. Aceasta este numită *rotație internă*. Studii teoretice și experimentale arată că rotația internă în molecule nu este niciodată liberă, datorită existenței unor bariere de potențial care separă diferitele poziții de echilibru ale părților moleculei aflate în rotație. Se demonstrează însă că atât energia de rotatie a întregii molecule, cât si energia de rotatie pentru fiecare din miscarile de rotatie interna posibile, sunt cuantificate.

Deşi separaţia între nivelurile de rotaţie variază destul de mult de la o moleculă la alta, nivelurile de rotaţie sunt întotdeauna mult mai apropiate unele de altele decât nivelurile de oscilaţie sau nivelurile electronice, despre care vom vorbi în paragrafele următoare. Separaţia între nivelurile de rotaţie corespunde unei energii a fotonilor cel mai adesea din regiunea spectrală microunde (vezi Anexa 3), fiind comparabilă, tipic, cu energia termică, $\sim KT$, la temperatura camerei. Astfel, în general, *toate nivelurile de rotaţie ale unei molecule sunt ocupate, adică există molecule practic pe toate nivelurile de rotaţie posibile, spre deosebire de nivelurile de oscilaţie şi cele electronice, pentru care*, după cum vom vedea, *la temperatura camerei este ocupat practic numai nivelul fundamental.*

4-3 MIŞCAREA DE OSCILAŢIE ÎN MOLECULE. SPECTRE DE OSCILAŢIE-ROTAŢIE

4-3-1 Mişcarea de oscilaţie în molecula biatomică

Fiecare stare electronică stabilă a moleculei biatomice este caracterizată printr-o curbă de energie $E(R)$ având forma din Figura 4-6. Energia moleculei $E(R)$ este calculată ca suma dintre energia electronică E_e şi energia de interacţiune între nuclee, în funcţie de distanţa internucleară R, conform descrierii din paragraful 3-3-2. *Această energie joacă rol de energie potenţială pentru mişcarea de oscilaţie a nucleelor faţă de poziţiile corespunzătoare configuraţiei de echilibru.*

Observaţie: Reamintim aici discuţia din paragraful 3-3-1, în care am descris modul în care se face separarea mişcării electronilor de mişcarea nucleelor, şi în care am arătat că valorile energiei asociate stărilor electronice ale moleculei constituie un potenţial efectiv pentru mişcarea nucleelor.

În molecula biatomică, mişcarea de oscilaţie a nucleelor constă în variaţia periodică a distanţei internucleare R, *faţă de distanţa internucleară de echilibru* R_0 (Figura 4-7).

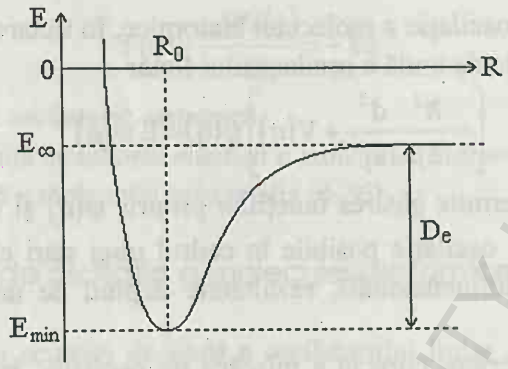


Figura 4-6 Energia potențială în molecula biatomică în funcție de distanța internucleară

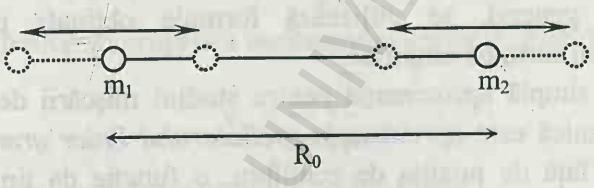


Figura 4-7 Reprezentare schematică a mișcării de oscilație în molecula biatomică

Mişcarea relativă a celor două nuclee, de masă m_1 şi, respectiv, m_2, poate fi înlocuită cu mişcarea unui corp punctiform de masă μ, egală cu masa redusă a sistemului, la fel cum s-a procedat în cazul mişcării de rotație. Mişcarea are un singur grad de libertate, coordonata care descrie deplasarea față de poziția de echilibru fiind

$$q = R - R_0 \tag{4-32}$$

Mişcarea de oscilație are loc în câmpul creat de distribuția electronică, aceasta fiind caracteristică fiecărei stări electronice a moleculei, şi este descris prin energia potențială

$$V(q) = E(R) - E(R_0) \tag{4-33}$$

unde $E(R_0)$ este energia corespunzătoare poziției de echilibru (energia minimă pentru acea stare electronică).

Mişcarea de oscilaţie a moleculei biatomice, în tratarea cuantică, este descrisă prin ecuaţia de undă a oscilatorului liniar

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dq^2}+V(q)\right]\psi(q)=E\,\psi(q) \qquad (4\text{-}34)$$

a cărei rezolvare permite găsirea funcţiilor proprii $\psi(q)$ şi valorilor proprii E pentru stările de oscilaţie posibile în cadrul unei stări electronice date. Mişcarea fiind unidimensională, rezultatele depind de un singur număr cuantic.

Pentru o descriere corectă a mişcării de oscilaţie, în ecuaţia (4-34) trebuie înlocuită funcţia energie potenţială $V(q)$, iar o formă exactă a acesteia, adică a funcţiei $E(R)$, este dificil de găsit analitic, deoarece ecuaţia Schrödinger nu poate fi rezolvată analitic pentru sisteme atomice complexe. În general, se utilizează formule obţinute prin metode aproximative sau formule empirice.

Cea mai simplă aproximaţie pentru studiul mişcării de oscilaţie în molecula biatomică este *aproximaţia oscilatorului liniar armonic*. Pentru mici deplasări faţă de poziţia de echilibru, o funcţie de tip „groapă de potenţial", de forma din Figura 4-6, poate fi aproximată cu o parabolă. Acest lucru se demonstrează uşor, dezvoltând în serie funcţia $E(R)$ pentru mici variaţii ale lui R în jurul lui R_0 şi ţinând seama că $E(R_0)$ este punct de minim al funcţiei $E(R)$, de unde

$$E(R)\cong E(R_0)+\frac{1}{2}\left[\frac{d^2E(R)}{dR^2}\right]_{R=R_0}(R-R_0)^2 \qquad (4\text{-}35)$$

Utilizând (4-33) şi notaţia

$$k=\frac{1}{2}\left[\frac{d^2E(R)}{dR^2}\right]_{R=R_0} \qquad (4\text{-}36)$$

se obţine energia potenţială

$$V(q)=\frac{1}{2}kq^2 \qquad (4\text{-}37)$$

Aceasta este o funcţie de tip parabolă. Din punct de vedere clasic, forţa sub acţiunea căreia are loc mişcarea nucleelor în jurul poziţiei lor de echilibru, şi care tinde să readucă nucleele în această poziţie, este de tip elastic

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$F(q) = -\frac{dV(q)}{dq} = -kq \qquad (4\text{-}38)$$

iar mişcarea este oscilatorie armonică.

k este numită *constantă elastică a moleculei biatomice* şi depinde de starea electronică a moleculei prin relaţia (4-36).

4-3-2 Energia de oscilaţie a moleculei biatomice

Rezolvarea ecuaţiei de undă a oscilatorului liniar armonic, obţinută prin înlocuirea funcţiei (4-37) în (4-34), conduce la expresia *energiei de oscilaţie*

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \qquad (4\text{-}39)$$

unde ν_0 este *frecvenţa proprie* a oscilatorului armonic, dată de

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (4\text{-}40)$$

iar v este *numărul cuantic de oscilaţie*, având valori

$$v = 0, 1, 2 \ldots \qquad (4\text{-}41)$$

Observaţie: Simbolul v provine de la termenul „vibration" utilizat în limba engleză.

Energia de oscilaţie E_v este de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV, aşa cum se poate verifica prin înlocuiri numerice în relaţia (4-39), în care ordinele de mărime sunt $\mu \sim 10^{-27}$ Kg, $k \sim 10^{2} - 10^{3}$ N/m, $\nu_0 \sim 10^{13} - 10^{14}$ s^{-1}, de unde rezultă $E_v \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ eV.

Dând valori succesive numărului cuantic v=1,2,3..., se obţin valorile energiei nivelurilor de oscilaţie. Se observă că *nivelurile de oscilaţie ale oscilatorului liniar armonic sunt echidistante*, diferenţa între două niveluri succesive fiind

$$\Delta E_v = h\nu_0 \qquad (4\text{-}42)$$

Din relaţia (4-39) rezultă o proprietate importantă a distribuţiei nivelurilor energetice ale unei molecule, şi anume că *energia corespunzătoare nivelului fundamental de oscilaţie* v = 0 *nu este nulă.*

Aceasta este aşa-numita *energie de zero*, care constituie o corecţie importantă în ordonarea nivelurilor de energie şi este o consecinţă a principiului de incertitudine.

Nivelurile de oscilaţie fiind asociate unei stări electronice date, reprezentarea acestora se face pe diagrama energiei acelei stări electronice, ca în Figura 4-8. Nivelurile sunt plasate la energii având valorile E_v în raport cu energia corespunzătoare poziţiei de echilibru. De exemplu, nivelul v = 0 este plasat la $\frac{1}{2}h\nu_0$, nivelul v = 1 la $\frac{3}{2}h\nu_0$ etc.

În Figura 4-9 sunt reprezentate funcţiile proprii $\psi_v(q)=\psi_v(R-R_0)$ ale oscilatorului liniar armonic, pe o diagramă a energiei potenţiale de tipul (4-41), pe care sunt figurate şi nivelurile de oscilaţie, echidistante, ale moleculei. Nu dăm detalii asupra formei matematice a funcţiilor de undă, însă această diagramă este utilă pentru discuţia din paragraful 4-4-2, privind regulile de selecţie la tranziţiile între stări electronice şi stări de oscilaţie ale moleculei biatomice.

Energia nivelurilor de oscilaţie este mult mai mică decât energia electronică, de unde se poate considera că nivelurile de oscilaţie reprezintă structura fină a nivelurilor electronice. Reprezentarea din Figura 4-8 este mult exagerată, din motive de claritate a desenului, însă în realitate nivelurile de oscilaţie sunt mult mai apropiate. De exemplu, pentru molecula NaCl, separaţia ΔE_v între nivelurile de oscilaţie succesive, în aproximaţia oscilatorului liniar armonic, este 0,04 eV. Energia de disociere a moleculei este de ordinul 1 eV, de unde rezultă că în groapa de potenţial există aproximativ 20 niveluri de oscilaţie.

Aproximaţia oscilatorului liniar armonic nu este valabilă decât pentru mici deplasări faţă de poziţia de echilibru, deoarece potenţialul în care are loc mişcarea nucleelor nu este parabolic decât în vecinătatea punctului de minim dat de R_0. Putem spune că molecula se comportă ca un oscilator armonic doar în aproximaţia de ordin zero. Pe măsură ce energia creşte, apar abateri de la armonicitate, iar molecula se comportă ca un *oscilator anarmonic*. Pentru descrierea mişcării trebuie utilizată o funcţie $V(q)$ mai corectă decât cea dată de (4-37).

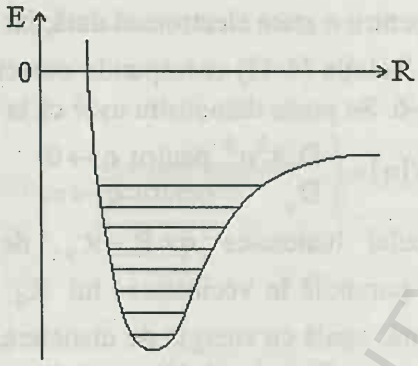


Figura 4-8 Nivelurile de oscilaţie ale moleculei biatomice în modelul oscilatorului armonic

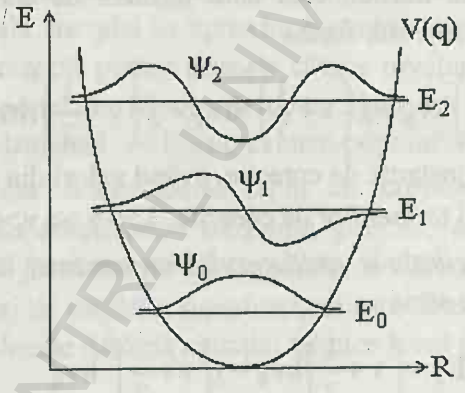


Figura 4-9 Nivelurile energetice şi funcţiile de undă ale oscilatorului armonic

Dar nu există o expresie unică pentru energia potențială în molecula biatomică. Mai mult, pentru fiecare din stările electronice, corespunzătoare diferitelor configurații electronice, dependența energiei moleculei de distanța de separare internucleară este diferită. Una din expresiile frecvent utilizate este

$$V(q)=D_e\left(1-e^{-aq}\right)^2 \qquad (4\text{-}43)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde a este constantă pentru o stare electronică dată, iar D_e este energia de disociere a moleculei. Relația (4-43) corespunde corect unor caracteristici ale curbei din Figura 4-6. Se poate demonstra uşor că la limită

$$V(q)=\begin{cases} D_e a^2 q^2 & \text{pentru } q\to 0 \\ D_e & \text{pentru } q\to\infty \end{cases} \qquad (4\text{-}44)$$

În cazul moleculei biatomice $q=R-R_0$, de unde rezultă că $V(q)\equiv V(R)$ devine o parabolă în vecinătatea lui R_0 şi tinde asimptotic către o valoare constantă, egală cu energia de disociere, pentru distanțe de separare internucleară mari. Funcția (4-44) prezintă totuşi abateri față de curba reală, dar este una din funcțiile aproximative care permit o descriere suficient de corectă a energiei potențiale în molecula biatomică.

Abaterea de la armonicitate a mişcării de oscilație a moleculei biatomice conduce la introducerea unor termeni de corecție în expresia energiei de oscilație E_v, sub forma

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_0-\chi\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0+y\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 h\nu_0-\ldots \qquad (4\text{-}45)$$

unde χ, y ... sunt constante de corecție, având valori din ce în ce mai mici cu creşterea ordinului termenilor de corecție, $1>>\chi>>y>>\ldots$.

Energia de oscilație a oscilatorului anarmonic, în aproximația de ordinul întâi, se poate scrie

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_0-\chi\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 \qquad (4\text{-}46)$$

unde constanta adimensională χ este numită *constantă de anarmonicitate*, fiind dată de

$$\chi=\frac{h\nu_0}{4D_e} \qquad (4\text{-}47)$$

χ este de ordinul 10^{-2}.

Conform relației (4-46), nivelurile de oscilație ale oscilatorului anarmonic nu mai sunt echidistante, ci *se apropie din ce în ce mai mult unul de altul cu creşterea numărului cuantic* v, ca în reprezentarea din Figura 4-10.

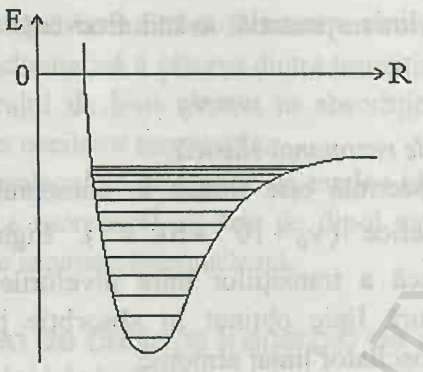


Figura 4-10 Nivelurile de oscilaţie ale moleculei biatomice în modelul oscilatorului anarmonic

Este important de observat că, datorită valorilor mici ale termenului de corecţie, formula energiei în aproximaţia oscilatorului armonic (4-39) este suficient de corectă pentru primele câteva niveluri de oscilaţie, care sunt şi cele mai populate. Nivelurile de oscilaţie nu sunt degenerate şi atunci nivelul fundamental $v=0$ este cel mai populat nivel de oscilaţie, iar populaţia nivelurilor scade foarte rapid cu creşterea energiei, adică creşterea lui v. *La temperaturi obişnuite, practic, toate moleculele se găsesc pe nivelul fundamental de oscilaţie*, deoarece energia necesară excitării pe niveluri de oscilaţie superioare nu este disponibilă în ciocnirile obişnuite între molecule datorită agitaţiei termice (vezi paragraful 4-2-4).

4-3-3 Spectrul de oscilaţie al moleculei biatomice

Analog discuţiei din paragraful 4-2-4, dacă o moleculă posedă moment electric de dipol permanent, aceasta poate emite şi absorbi radiaţie prin mecanismul de dipol, iar prin tranziţii între niveluri de oscilaţie se obţin spectre de oscilaţie.

În aproximaţia oscilatorului liniar armonic, regula de selecţie pentru tranziţiile permise între niveluri de oscilaţie este

$$\Delta v = \pm 1 \qquad (4\text{-}48)$$

ceea ce conduce la variaţia energiei, la tranziţia între niveluri succesive $v \rightarrow v+1$, dată de (4-42). Rezultă că spectrul oscilatorului liniar armonic

constă într-o singură linie spectrală, având frecvența egală cu frecvența proprie

$$\nu = \nu_0 \qquad (4\text{-}49)$$

așa-numita *frecvență de rezonanță clasică.*

Această linie spectrală este situată în domeniul infraroșu (IR) al radiației electromagnetice ($\nu_0 \sim 10^{13} - 10^{14}\,s^{-1}$). Figura 4-11.a este o reprezentare schematică a tranzițiilor între nivelurile de oscilație și a spectrului cu o singură linie obținut în absorbție pentru o moleculă biatomică descrisă ca oscilator liniar armonic.

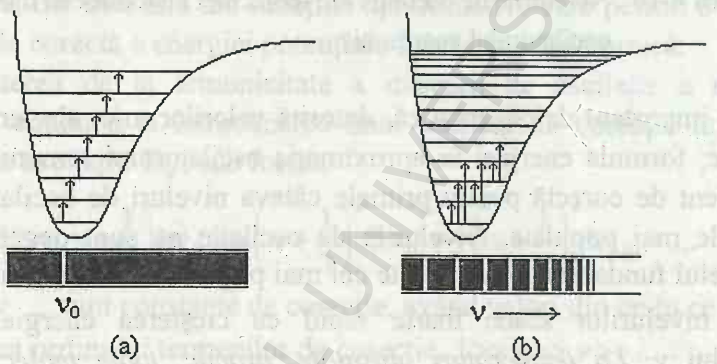


Figura 4-11 Diagrama nivelurilor de oscilație și tranzițiilor radiative și reprezentarea schematică a spectrului de oscilație pentru o moleculă biatomică, în modelul oscilatorului armonic (a) și anarmonic (b)

Spectrul de oscilație al unei molecule biatomice este însă mult mai complex, deoarece molecula este un oscilator anarmonic. Pentru oscilatorul anarmonic, regula de selecție între nivelurile de oscilație nu se mai limitează la $\Delta v = \pm 1$, ci sunt permise și tranzițiile cu $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \ldots$, acestea din urmă având însă întotdeauna o intensitate mult mai mică decât cele rezultate prin tranziții cu $\Delta v = \pm 1$. Spectrul oscilatorului anarmonic, obținut prin tranziții cu

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots \qquad (4\text{-}50)$$

conține un ansamblu complex de linii, care se apropie din ce în ce mai mult unele de altele în frecvență (deoarece nivelurile se apropie din ce în ce mai

mult în energie), tinzând la limită să formeze un continuu. Figura 4-11.b este o reprezentare schematică a câtorva dintre tranzițiile între nivelurile de oscilație și a spectrului de linii obținut în absorbție pentru o moleculă biatomică descrisă ca oscilator anarmonic.

Să notăm că moleculele biatomice cu nuclee identice nu au spectre de oscilație deoarece momentul electric de dipol este zero pentru orice valoare a distanței de separare internucleară.

4-3-4 Mişcarea de oscilaţie şi energia de disociere a moleculei biatomice

Energia de oscilație a moleculei biatomice nu poate depăși o valoare maximă, corespunzătoare energiei de disociere a moleculei. Separarea nucleelor, prin oscilații față de poziția de echilibru, la o distanță R mai mare decât o anumită valoare limită, conduce la separarea atomilor și disocierea moleculei, așa cum arată curba de energie potențială din Figura 4-6. Acest comportament nu poate fi descris corect în aproximația oscilatorului liniar armonic, pentru care nivelurile de oscilație sunt echidistante.

În descrierea făcută cu ajutorul relației (4-46), care consideră molecula un oscilator anarmonic, nivelurile de oscilație se apropie din ce în ce mai mult unele de altele cu creșterea lui v, iar pentru fiecare stare electronică există un nivel de oscilație v_{max}, a cărui energie este egală la limită cu energia de disociere. Numărul cuantic v_{max} se determină din condiția

$$\frac{dE_v}{dv}=0 \qquad (4\text{-}51)$$

unde E_v este dat de (4-46). Rezultă

$$v_{max}=\frac{1}{2\chi}-\frac{1}{2} \qquad (4\text{-}52)$$

iar din (4-46) rezultă

$$E_{v_{max}}=D_e \qquad (4\text{-}53)$$

Raționamentul poate fi parcurs și în sens invers, plecând de la relația (4-52), pentru a demonstra că χ are forma dată de (4-47). Pentru fiecare

stare electronică a moleculei există un număr maxim, v_{max}, de niveluri de oscilație situate în groapa de potențial.

În relațiile utilizate până acum intervine energia de disociere a moleculei D_e, definită față de punctul de minim al energiei potențiale (vezi paragraful 3-2-3). D_e reprezintă o valoare teoretică, deoarece corespunde unei energii de oscilație $E_v = 0$, iar $E_v = 0$ nu este o valoare reală. Energia de disociere reală D_0 trebuie definită în raport cu energia minimă reală a moleculei, adică energia de zero E_0.

Faptul că energia stării fundamentale a unui oscilator este diferită de zero este demonstrat experimental. Se considerăm, de exemplu, moleculele H_2, HD şi D_2, unde ${}_1^1H$ este atomul de hidrogen, iar ${}_1^2D$, atomul de deuteriu, unul din izotopii grei ai hidrogenului. Forțele electrice sunt identice pentru toate cele trei molecule, deoarece acestea conțin același tip de sarcini electrice (toate nucleele conțin câte un proton şi fiecare moleculă conține câte doi electroni), astfel încât curba de energie potențială V(R) are aceeaşi formă pentru cele trei structuri (Figura 4-12).

Energia de disociere reală a moleculei este

$$D_0 = D_e - E_0 \tag{4-54}$$

unde E_0 este energia stării fundamentale $v=0$. Dacă energia stării fundamentale a oscilatorului ar fi nulă, energia de disociere ar fi aceeaşi pentru cele trei molecule. Teoria cuantică arată că energia nivelului fundamental are, în aproximația oscilatorului liniar, expresia

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \tag{4-55}$$

unde ν_0 depinde de masa redusă μ, iar aceasta depinde de masele atomilor care formează molecula. În cazul izotopilor ^1H şi ^2D masele sunt diferite, de unde rezultă că E_0 este diferit pentru fiecare dintre molecule. De fapt, din raportul maselor

$$\mu_{D_2} = 2\mu_{H_2}, \quad \mu_{HD} = \frac{4}{3}\mu_{H_2} \tag{4-56}$$

pot fi calculate teoretic diferențele între E_0, care apoi sunt confirmate prin măsurători experimentale ale energiei de disociere D_0.

Cele două energii D_0 şi D_e sunt ilustrate pe Figura 4-12. Diferența între aceste energii variază mult, chiar cu un ordin de mărime, pentru diferite molecule. De exemplu, pentru molecula H_2, diferența este semnificativă, fiind 0,27 eV. Pentru alte molecule, diferența dintre cele două valori este mult mai mică, însă în cazul unor calcule precise nu poate fi neglijată.

Subliniem din nou că existența unei energii de zero nenule este în acord cu principiul de incertitudine, fiind un element important în descrierea cuantică a sistemelor atomice.

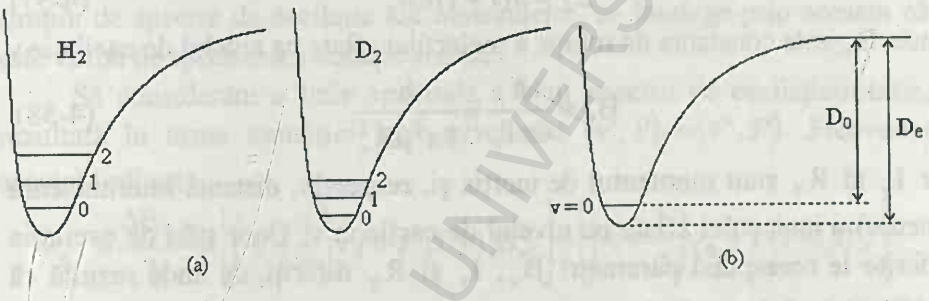


Figura 4-12 Niveluri de oscilație pentru molecule biatomice formate din diferiți izotopi ai atomului de hidrogen (a) şi energiile de disociere D_0 şi D_e (b)

4-3-5Spectrul de oscilaţie-rotaţie al moleculei biatomice

Mişcarea de oscilație şi cea de rotație au loc simultan într-o moleculă, de aceea o parte din elementele descrise până acum, referitor la cele două tipuri de mişcări, dar luate în considerare separat, trebuie revăzute, pentru a înlătura aparenta contradicție între faptul că mişcarea de oscilație a nucleelor conduce la modificarea permanentă a distanței internucleare, în timp ce descrierea mişcării de rotație în moleculă, în aproximația rotatorului rigid, consideră că distanța de separare internucleară este fixă.

Energiile celor două tipuri de mişcări au ordine de mărime foarte diferite. Energia de oscilație a moleculei aflată pe un nivel v este de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV , în timp ce energia de rotație a moleculei aflată pe un nivel J

este de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV. Ordinele de mărime arată că timpul caracteristic oscilației este mult mai mic decât timpul caracteristic rotației. Clasic, putem spune că oscilația nucleelor este mult mai rapidă decât rotația lor. De aici putem considera, cu o bună aproximație, că pentru o stare de oscilație v dată, distanța internucleară R este fixă. Aceasta se notează cu R_v și reprezintă valoarea medie $\overline{R}$ a distanței dintre nuclee pentru o oscilație completă în starea cu numărul cuantic de oscilație v. Molecula poate fi atunci aproximată cu un solid rigid, a cărui energie de rotație este cuantificată prin relația

$$E_J = J(J+1)hB_v \qquad (4\text{-}57)$$

unde B_v este constanta de rotație a moleculei aflate pe nivelul de oscilație v

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi I_v} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_v^2} \qquad (4\text{-}58)$$

iar I_v și R_v sunt momentul de inerție și, respectiv, distanța internucleară (medie) a moleculei aflate pe nivelul de oscilație v. Unor stări de oscilație diferite le corespund parametri B_v, I_v și R_v diferiți, de unde rezultă că fiecărui nivel de oscilație v dat îi corespunde un ansamblu de niveluri de rotație J = 0, 1, 2 ... , descris de (4-57).

Energia moleculei, corespunzătoare celor două tipuri de mișcări, este în primă aproximație

$$E_{v,J} = E_v + E_J = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\upsilon_0 + J(J+1)hB_v \qquad (4\text{-}59)$$

și descrie *molecula biatomică aflată pe nivelul de rotație* J *al nivelului de oscilație* v.

Figura 4-13 prezintă o diagramă a nivelurilor de oscilație și rotație ale moleculei biatomice, ilustrând modul în care, în cadrul unei stări de oscilație date, moleculele se găsesc pe diferite niveluri de rotație. De exemplu, pentru molecula NaCl există aproximativ 45 niveluri de rotație între fiecare pereche de niveluri de oscilație, iar pentru molecula KCl, aproximativ 50.

Energia corespunzătoare tranzițiilor între niveluri de oscilație ale moleculei depășește, cu cel puțin un ordin de mărime, energia care intervine la tranzițiile între niveluri de rotație, ceea ce face ca excitarea

nivelurilor de oscilaţie ale unei molecule să fie însoţită şi de excitarea nivelurilor de rotaţie ale unui nivel de oscilaţie dat. Practic întotdeauna, odată cu modificarea stării de oscilaţie a moleculei, se modifică şi starea de rotaţie a acesteia. În consecinţă, spectre de oscilaţie pură se pot obţine doar pentru un număr foarte restrâns de molecule, acestea constituind de fapt excepţii de la comportamentul general al moleculelor biatomice. Spectrul care reflectă modificările în starea de oscilaţie a moleculei este de fapt un spectru combinat, care apare în urma *modificării ambelor forme de energie, de oscilaţie şi de rotaţie*, şi se numeşte *spectru de oscilaţie-rotaţie*. *Observaţie*: Chiar dacă în limbajul curent în spectroscopie se poate vorbi simplu de spectre de oscilaţie ale moleculelor, se înţelege prin aceasta că este vorba de spectre de oscilaţie-rotaţie.

Să considerăm o linie spectrală a unui spectru de oscilaţie-rotaţie, rezultată în urma tranziţiei între nivelurile $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$. Frecvenţa acestei linii este

$$\nu_{v,J} = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} = \left[\left(v''+\frac{1}{2}\right)\nu_0 + J''(J''+1)B_{v''}\right] - \left[\left(v'+\frac{1}{2}\right)\nu_0 + J'(J'+1)B_{v'}\right] \tag{4-60}$$

de unde

$$\nu_{v,J} = (v''-v')\nu_0 + \left[J''(J''+1)B_{v''} - J'(J'+1)B_{v'}\right] \tag{4-61}$$

Să simplificăm puţin relaţia (4-65) pentru a descrie aspectul unui spectru de oscilaţie-rotaţie. Constanta de rotaţie B_v este diferită pentru diferitele stări de oscilaţie (distanţa internucleară medie se măreşte cu creşterea energiei de oscilaţie), însă pentru stări de oscilaţie apropiate de minimul gropii de potenţial, care sunt cele mai populate şi astfel li se asociază radiaţia cu cea mai mare intensitate, constanta B_v poate fi aproximată cu B_0, constanta de rotaţie corespunzătoare distanţei internucleare de echilibru, dată de (4-20), de unde

$$\nu_{v,J} = (v''-v')\nu_0 + \left[J''(J''+1) - J'(J'+1)\right]B_0 \tag{4-62}$$

Regulile de selecţie pentru obţinerea spectrelor de oscilaţie-rotaţie sunt aceleaşi cu cele discutate anterior

$$\begin{aligned} \Delta v &= v''-v' = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots \\ \Delta J &= J''-J' = \pm 1 \end{aligned} \tag{4-63}$$

Figura 4-13 prezintă, pe diagrama nivelurilor de oscilație și rotație ale moleculei biatomice, tranzițiile permise și spectrul rezultat. Reprezentarea este limitată la nivelurile v'=0 și v"=1, deoarece tranziția corespunzătoare are cea mai mare intensitate. Tranzițiile sunt figurate în absorbție, deoarece în practică spectrele din domeniul IR și microunde se obțin aproape în exclusivitate în absorbție.

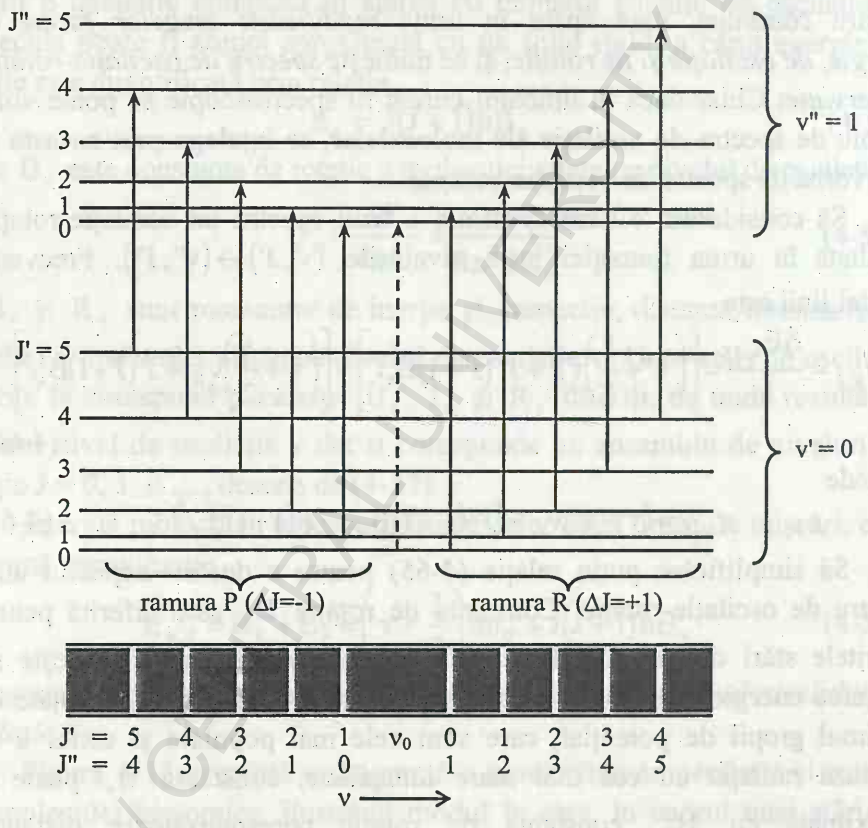


Figura 4-13 Diagrama nivelurilor de rotație și tranzițiilor radiative și reprezentarea schematică a spectrului de oscilație-rotație pentru o moleculă biatomică (cu nuclee diferite)

Spectrele de oscilație-rotație sunt *spectre de bandă*. O *bandă spectrală* este asociată tranziției între două niveluri de oscilație v'→v" și este constituită din linii spectrale, descrise prin relația (4-64). Tranziția de

oscilație $v' \rightarrow v''$ determină regiunea spectrală în care se situează spectrul, iar tranzițiile de rotație $J' \rightarrow J''$ determină structura fină a benzii, adică separarea între liniile de rotație. Spectrele de oscilație-rotație obținute experimental au aspect de benzi izolate, corespunzând fiecare unei tranziții de oscilație. Fiecare linie, în interiorul benzii, corespunde unei tranziții de rotație (modificării stării de rotație a moleculei). Aceste spectre se situează în domeniul IR, determinat de ordinul de mărime al frecvenței proprii ν_0.

Aşa cum se observă şi pe Figura 4-13, liniile unei benzi de oscilație se grupează în două ramuri

- ramura P (ramura „negativă") - ramura liniilor cu $\Delta J = -1$ (tranziții $J \rightarrow J-1$), pentru care $\nu^{(-1)} < \nu_0$
- ramura R (ramura „pozitivă") - ramura liniilor cu $\Delta J = +1$ (tranziții $J \rightarrow J+1$), pentru care $\nu^{(+1)} > \nu_0$

În cazul benzii de oscilație $v=0 \rightarrow v'=1$, frecvențele liniilor din cele două ramuri sunt

$$\begin{aligned} \nu^{(-1)} &= \nu_0 - 2JhB_0 \\ \nu^{(+1)} &= \nu_0 + 2(J+1)hB_0 \end{aligned} \qquad (4\text{-}64)$$

De remarcat că linia corespunzătoare rezonanței $\nu = \nu_0$, care ar corespunde tranziției $J'=0 \rightarrow J''=0$, lipseşte din spectru, fiind interzisă de regulile de selecție. Aceasta corespunde unei ramuri ipotetice, ramura Q ($\Delta J = 0$).

Este interesant de remarcat că în cazul moleculelor care conțin atomi care au izotopi cu abundențe comparabile în natură, între liniile lor spectrale există o mică diferență. Un exemplu tipic îl constituie molecula HCl. Atomul de clor are doi izotopi, ${}^{35}_{17}Cl$ şi ${}^{37}_{17}Cl$. Frecvența proprie a moleculei biatomice depinde de masele atomilor prin intermediul masei reduse, μ, astfel încât frecvențele proprii şi nivelurile energetice sunt puțin diferite pentru moleculele ${}^{1}H^{35}Cl$ şi ${}^{1}H^{37}Cl$. Spectrul IR al moleculei HCl este o suprapunere a spectrelor celor două molecule formate cu izotopi diferiți, iar acestea apar uşor decalate, aşa cum se observă pe detaliul din Figura 4-14. În plus, intensitățile liniilor spectrale ale celor doi izotopi sunt într-un raport egal cu raportul abundențelor lor. Astfel, din spectrul

moleculei HCl se pot determina abundențele (concentrațiile) izotopilor ^{35}Cl și ^{37}Cl și se poate calcula masa atomică medie a atomului Cl. Valoarea obținută prin prelucrarea experimentală a spectrului din figură este foarte apropiată de valoarea masei atomice din tabelul periodic.

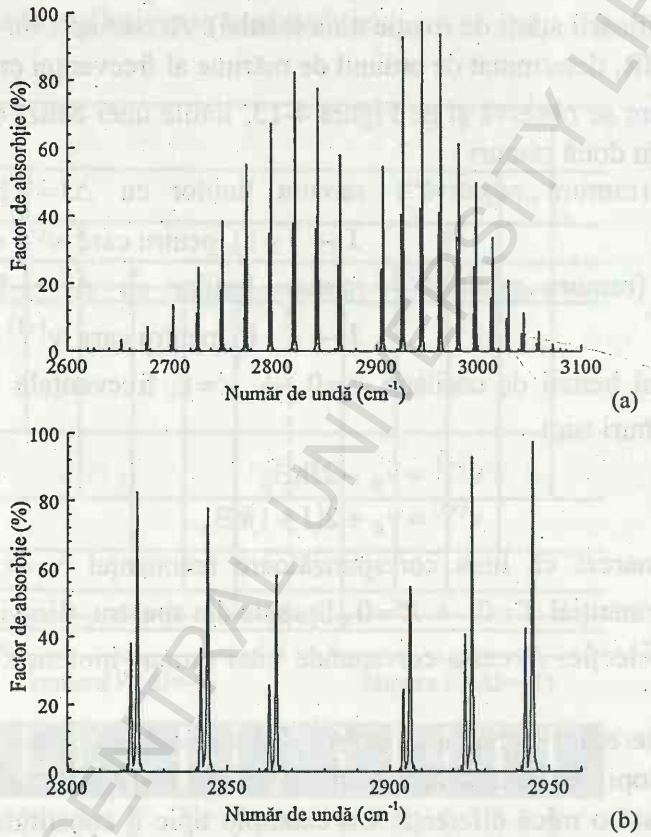


Figura 4-14 Spectrul de oscilație-rotație, înregistrat în intervalul 2600 - 3100 cm^{-1}, pentru vapori de HCl (a) și detaliu în intervalul spectral 2800 - 2960 cm^{-1} (b)

De altfel, spectrul de oscilație-rotație al moleculei HCl constituie din nou exemplul ideal pentru demonstrația din acest paragraf, având toate caracteristicile prezentate de teorie. Spectrul prezentat ca exemplu în Figura 4-14 permite atât determinarea parametrilor legați de rotația

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

moleculei, adică B_0, I, R_0, care au aceleaşi valori cu cele obţinute la prelucrarea experimentală a spectrului de rotaţie din Figura 4-5, cât şi a parametrilor legaţi de oscilaţia moleculei, adică frecvenţa proprie ν_0 şi constanta elastică a moleculei k.

Spectrele de oscilaţie-rotaţie ale moleculelor biatomice sunt, în general, spectre simple, pe care structura de rotaţie a benzilor de oscilaţie apare distinct, permiţând determinări de tipul celor descrise pentru molecula HCl. Tabelul 4-1 prezintă ca exemplu constante de rotaţie şi oscilaţie pentru unele molecule biatomice. Plecând de la măsurători de număr de undă, se poate face conversia în alte mărimi care caracterizează radiaţia electromagnetică, şi anume lungime de undă, frecvenţă şi energie.

Tabel 4-1 Constante de rotaţie şi oscilaţie pentru molecule biatomice

Molecula	R_0 (Å)	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	B_0 (eV)
H_2	0,74	4395	$7{,}56 \cdot 10^{-3}$
HD	0,74	3817	$5{,}69 \cdot 10^{-3}$
D_2	0,74	3118	$3{,}79 \cdot 10^{-3}$
Li_2	2,67	351	$8{,}39 \cdot 10^{-5}$
N_2	1,09	2360	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$
O_2	1,21	1580	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$
LiH	1,60	1406	$9{,}27 \cdot 10^{-4}$
$H^{35}Cl$	1,27	2990	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$
$Na^{35}Cl$	2,51	380	$2{,}36 \cdot 10^{-5}$
$K^{35}Cl$	2,79	280	$1{,}43 \cdot 10^{-5}$
$K^{79}Br$	2,94	231	$9{,}10 \cdot 10^{-6}$
$H^{79}Br$	1,41	2650	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$

4-3-6 Oscilaţiile moleculelor complexe

Mişcările de oscilaţie din molecule constau în deplasări ale nucleelor faţă de poziţiile lor de echilibru, care definesc aşa-numita configuraţie de echilibru a moleculei, corespunzătoare energiei minime a acesteia.

În molecule constituite dintr-un număr mic de atomi, aceste mişcări pot fi identificate şi descrise cu destulă precizie. Moleculele poliatomice (formate din cel puţin trei atomi) au cel puţin trei grade de libertate de oscilaţie. O moleculă poliatomică ce conţine N nuclee are 3N grade de libertate, deoarece fiecare dintre nuclee se poate mişca independent în spaţiul tridimensional. Dintre acestea, trei grade de libertate corespund translaţiei moleculei, ca un întreg, după cele trei direcţii reciproc perpendiculare ale unui sistem de coordonate cartezian. Numărul gradelor de libertate de rotaţie este, de asemenea, egal cu trei, cu excepţia moleculelor liniare care au numai două grade de libertate de rotaţie (nu se ia în considerare rotaţia faţă de axa moleculei, deoarece energia de rotaţie este neglijabilă). Rezultă că o moleculă poliatomică cu N nuclee are 3N-5 şi, respectiv, 3N-6 grade de libertate de oscilaţie, după cum este liniară sau nu, fapt care determină complexitatea mişcărilor de oscilaţie ale acestor molecule.

O moleculă poliatomică poate fi considerată ca un oscilator multiplu, a cărui mişcare de oscilaţie nu este armonică, dar se poate descompune într-o sumă de oscilaţii armonice, numite oscilaţii normale. Nucleele angajate în oscilaţiile normale oscilează toate cu aceeaşi frecvenţă, care variază de la o oscilaţie normală la alta. Modurile normale de oscilaţie ale unei molecule se clasifică în două mari categorii: oscilaţii cu modificarea lungimii legăturilor, numite şi *oscilaţii de valenţă*, care sunt, de fapt, oscilaţii de alungire-comprimare (în limba engleză „streching") şi oscilaţii cu modificarea unghiurilor dintre legături, adică oscilaţii de deformare (în limba engleză „bending").

De exemplu, molecula liniară CO_2 are $3\times3-5=4$ grade de libertate de oscilaţie. Modurile normale de oscilaţie ale moleculei sunt reprezentate schematic în Figura 4-15, împreună cu notaţiile lor standard, ν_1, ν_2 şi ν_3. Să notăm că frecvenţei ν_2 îi corespund, într-adevăr, două moduri de oscilaţie separate, unul în care atomii se deplasează în afara planului paginii (planul (x, z)), al doilea în care atomii se deplasează numai în planul paginii. Oscilaţiile de frecvenţă ν_2 sunt degenerate, adică au aceeaşi frecvenţă şi energie.

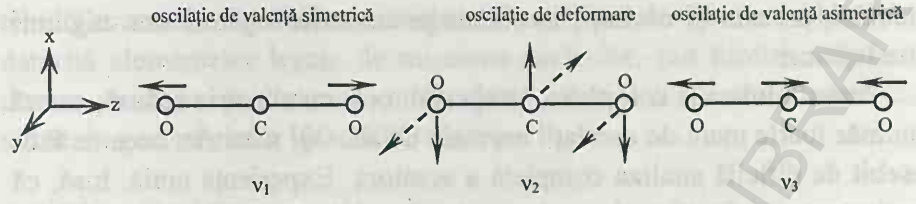


Figura 4-15 Modurile normale de oscilație în molecula CO_2

Molecula H_2O are numai $3\times3-6=3$ grade de libertate de oscilație, care sunt reprezentate schematic în Figura 4-16. Să notăm că, în acest caz, centrul de masă al moleculei nu se deplasează în timpul oscilațiilor.

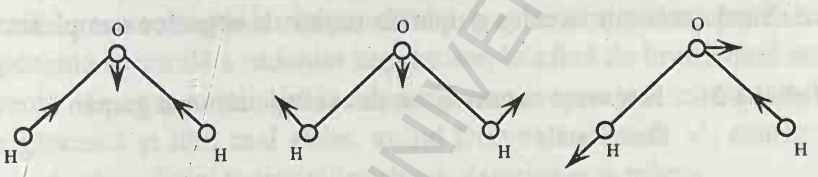


Figura 4-16 Modurile normale de oscilație în molecula H_2O

Pentru molecule poliatomice complexe pot fi identificate foarte multe moduri normale de oscilație. În general, numărul de oscilații normale independente depinde de numărul atomilor din moleculă şi de simetria acesteia, de masele atomilor constituenți şi de tăria legăturilor dintre aceştia. Cu cât o moleculă este mai complexă, cu atât este mai mare numărul oscilațiilor normale. Există o dependență directă între structura moleculei, simetria ei şi numărul de frecvențe din spectrul său de oscilație. Mai mult, oscilațiile normale ale moleculei pot fi clasificate după modul în care se comportă față de elementele de simetrie ale moleculei (axe, plane, puncte, vezi Anexa 2). O oscilație este simetrică în raport cu un anumit element de simetrie dacă aceasta conservă elementul în timpul oscilației şi este antisimetrică dacă nu îl conservă.

Un interes deosebit îl prezintă şi clasificarea oscilațiilor după gradul lor de localizare. În afară de oscilația moleculei ca un întreg (oscilații nelocalizate), pot exista şi oscilații ale diferitelor părți constituente ale

moleculei, precum şi oscilaţii localizate pe anumite legături sau unghiuri dintre legături.

Pentru molecule complexe, în special, cele cu simetrie redusă, există un număr foarte mare de oscilaţii normale de aceeaşi simetrie, ceea ce face deosebit de dificilă analiza completă a acestora. Experienţa arată, însă, că *anumite grupări funcţionale au benzi de absorbţie aproximativ la aceleaşi frecvenţe caracteristice, numite frecvenţe de grup, indiferent de restul moleculei care conţine acea grupare funcţională.* De exemplu gruparea carbonil C=O din molecula de dimetilcetonă (acetonă) $(CH_3)_2C=O$ are aproape aceeaşi frecvenţă de oscilaţie ca în molecula de dietilcetonă $(C_2H_5)_2C=O$. Tabelul 4-2 prezintă ca exemple câteva frecvenţe caracteristice ale unor grupări funcţionale, în unităţi de număr de undă, care pot fi utilizate pentru a detecta prezenţa acestor grupări în molecule organice complexe.

Tabel 4-2 Frecvenţe caracteristice de oscilaţie ale unor grupări funcţionale

Grupare	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})
O-H (fără alt H)	3650-3600
N-H	3500-3200
=C-H	3100-3000
C-H	2790-2850
C=N	2273-2200
C=C-H	2260-2100
C=C	1680-1620
C-O	1780-1660
C-F	1400-1000
C-C	1250-700
C-Cl	800-600

Existenţa frecvenţelor de grup, relativ insensibile la natura restului moleculei care conţine gruparea funcţională, este proprietatea care stă la baza tehnicii experimentale care se ocupă cu studiul spectrelor de oscilaţie (sau oscilaţie-rotaţie) ale moleculelor. Această tehnică este *spectroscopia în infraroşu* (IR). Spectroscopia IR este o metodă de largă răspândire între

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tehnicile actuale de studiu al moleculelor. Spectrele IR ale moleculelor, datorită elementelor legate de mişcarea nucleelor, pot furniza informaţii despre structura şi dinamica moleculară. Intervalul spectral studiat este situat, în general, între 100 - 4000 cm^{-1}.

4-3-7Spectrul Raman

Unul dintre fenomenele fizice interesante, care oferă informaţii cu privire la stările cuantice ale moleculelor este *efectul Raman*, numit astfel după fizicianul care l-a descoperit experimental în 1928.

Dacă asupra unei substanţe se trimite o radiaţie monocromatică, de frecvenţă arbitrară ν, aparţinând domeniului vizibil, această radiaţie este difuzată în toate direcţiile. Experimental s-a dovedit că este posibil ca în componenţa spectrală a radiaţiei împrăştiate, în afară de linia având aceeaşi frecvenţă ν cu cea a radiaţiei incidente şi care are cea mai mare intensitate, să se găsească şi linii mai slabe, având frecvenţă diferită ν', situate de o parte şi de alta a liniei radiaţiei incidente, descrise prin relaţia

$$\nu' = \nu \pm \Delta\nu \qquad (4\text{-}65)$$

La modificarea frecvenţei radiaţiei incidente, deplasarea $\Delta\nu$ rămâne aceeaşi, fiind o caracteristică a moleculelor difuzante. Acest spectru de împrăştiere a radiaţiei, situat în vizibil, este *spectrul Raman*, iar fenomenul se numeşte *efect Raman* sau *difuzie combinată a luminii*.

Acest efect este diferit de alte procese de interacţiune a radiaţiei cu substanţa. La difuzia simplă (difuzia Rayleigh) frecvenţa radiaţiei difuzate este aceeaşi cu cea a radiaţiei incidente, iar în procesul de fluorescenţă trebuie ca frecvenţa radiaţiei incidente să coincidă cu una din frecvenţele de absorbţie caracteristice ale moleculelor. Fluorescenţa este un fenomen de rezonanţă în care molecula efectuează o tranziţie pe o stare excitată, iar după un interval de timp scurt reemite radiaţie cu frecvenţă diferită. În cazul efectului Raman, frecvenţa radiaţiei difuzate este, de asemenea, diferită de cea a radiaţiei incidente, însă frecvenţa radiaţiei incidente este arbitrară, nefiind legată de frecvenţele caracteristice ale moleculelor difuzante.

Explicaţia clasică a spectrului Raman se bazează pe modulaţia amplitudinii radiaţiei incidente datorită oscilaţiilor şi/sau rotaţiilor în moleculele din substanţă, care modifică periodic polarizabilitatea acestora.

O moleculă se polarizează sub acţiunea câmpului oscilant al radiaţiei incidente, dipolul indus oscilând sincron şi în fază cu câmpul inductor. Momentul electric de dipol indus este

$$p_i = \alpha \mathscr{E} = \alpha \mathscr{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \qquad (4\text{-}66)$$

unde $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \sin(2\pi\nu t)$ este intensitatea câmpului electric al radiaţiei incidente, iar ν frecvenţa.

Efectul oscilaţiei acestui dipol indus este difuzia simplă, radiaţia împrăştiată având aceeaşi frecvenţă ν cu cea a radiaţiei incidente. Dacă însă atomii (sau mai exact nucleele din moleculă) efectuează în acelaşi timp o mişcare cu frecvenţa caracteristică $\nu_{v,J}$ (notaţia este generală pentru oscilaţie şi/sau rotaţie), atunci polarizabilitatea moleculei variază periodic cu frecvenţa $\nu_{v,J}$, fiind descrisă de

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{v,J} \sin(2\pi\nu_{v,J} t) \qquad (4\text{-}67)$$

Această oscilaţie modulează radiaţia incidentă, momentul de dipol indus fiind

$$p_i = \alpha_0 \mathscr{E}_0 \sin(2\pi\nu t) + \alpha_{v,J} \mathscr{E}_0 \sin(2\pi\nu t)\sin(2\pi\nu_{v,J} t) \qquad (4\text{-}68)$$

de unde

$$p_i = \alpha_0 \mathscr{E}_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2}\alpha_{v,J} \mathscr{E}_0 \left[\cos 2\pi(\nu - \nu_{v,J})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{v,J})t\right] \qquad (4\text{-}69)$$

Primul termen corespunde radiaţiei difuzate cu aceeaşi frecvenţă ν ca a radiaţiei incidente (radiaţie Rayleigh), iar următorii indică apariţia radiaţiei cu frecvenţa

$$\nu' = \nu \pm \nu_{v,J} \qquad (4\text{-}70)$$

Aceste linii se aşază simetric de o parte şi de alta a liniei cu frecvenţa ν, fiind numite în spectroscopie şi *linii satelit*.

Din punct de vedere cuantic, spectrul Raman se interpretează printr-un proces de absorbţie şi emisie a fotonilor radiaţiei incidente, în care molecula trece din starea iniţială în cea finală prin intermediul unui nivel virtual. Moleculele din substanţa care difuzează radiaţia de frecvenţă ν se găsesc pe diferite niveluri de oscilaţie şi rotaţie (v, J). În procesul de difuzie poate avea loc tranziţia moleculei între două astfel de stări, (ν', J')

şi (v'', J''), prin excitare sau dezexcitare (Figura 4-17). Legea conservării energiei, într-un proces de difuzie combinată, cere ca

$$h\nu_d + E_{v',J'} = h\nu + E_{v'',J''}$$

sau

$$h\nu_d + E_{v'',J''} = h\nu + E_{v',J'} \qquad (4\text{-}71)$$

unde ν_d este frecvența radiației difuzate. Ştim că

$$\nu_{v,J} = \frac{E_{v'',J''} - E_{v',J'}}{h} \qquad (4\text{-}72)$$

de unde rezultă

$$\nu_d = \nu \pm \nu_{v,J} \qquad (4\text{-}73)$$

Această relație poate fi interpretată prin introducerea unui nivel virtual, ca în reprezentarea din Figura 4-17.

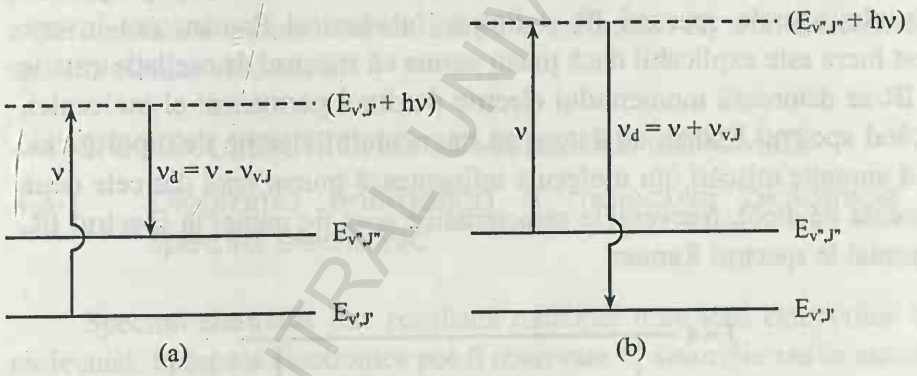


Figura 4-17 Diagrama energetică a nivelurilor implicate în obținerea liniilor Raman, cu frecvență mai mică (a) şi mai mare (b) decât cea a radiației incidente ν

Tranzițiile între nivelurile reprezentate, inclusiv cel virtual, adică $(v', J') \rightarrow$ nivel virtual $\rightarrow (v'', J'')$ sau $(v'', J'') \rightarrow$ nivel virtual $\rightarrow (v', J')$, respectă regulile de selecție, fapt confirmat experimental.

Măsurătorile arată că în cazul frecvențelor caracteristice de rotație ν_J, liniile spectrului de rotație corespund regulii de selecție $\Delta J = \pm 1$, pe când liniile spectrului Raman sunt deplasate cu valori care corespund unor tranziții între niveluri de rotație ale moleculei cu $\Delta J = \pm 2$. Într-adevăr,

dacă se consideră că molecula se găseşte iniţial pe un nivel de rotaţie J', nivelul virtual trebuie să corespundă, pentru ca tranziţia să fie permisă, unui $J_{virtual} = J' \pm 1$. Tranziţia pe starea finală J" este permisă apoi numai dacă $J'' = J_{virtual} \pm 1$, de unde rezultă $\Delta J = J'' - J' = 0, \pm 2$. $\Delta J = 0$ corespunde unei linii cu frecvenţa egală cu cea a radiaţiei incidente, adică difuziei Rayleigh, iar $\Delta J = \pm 2$ corespunde difuziei Raman. Efectul este ilustrat schematic pe diagrama nivelurilor de rotaţie din Figura 4-18.

În cazul efectului Raman în care intervin niveluri de oscilaţie ale moleculei, se constată că deplasarea $\Delta\nu$ a liniilor Raman corespunde unor frecvenţe caracteristice de oscilaţie ν_v, sau de oscilaţie-rotaţie $\nu_{v,J}$, care se obţin şi în spectrele IR ale moleculelor, însă nu întotdeauna liniile cele mai intense într-un caz (IR) sunt cele mai intense şi în celălalt caz (Raman). Există chiar frecvente cazuri când anumite frecvenţe proprii ale moleculei apar în spectrul IR şi lipsesc în spectrul Raman, sau invers. Acest lucru este explicabil dacă ţinem seama că spectrul de oscilaţie-rotaţie din IR se datorează momentului electric de dipol permanent al moleculei, pe când spectrul Raman se datorează momentului electric de dipol indus. Când anumite mişcări din moleculă influenţează numai unul din cele două momente de dipol, frecvenţele caracteristice apar fie numai în spectrul IR, fie numai în spectrul Raman.

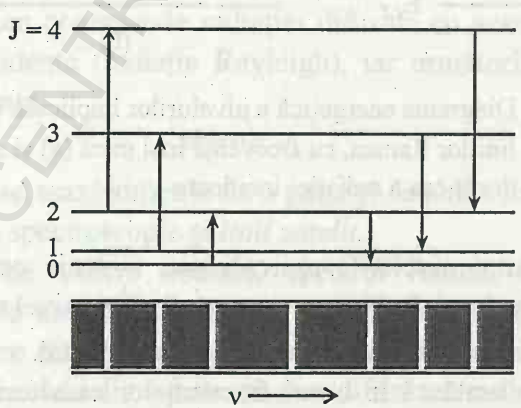


Figura 4-18 Diagrama nivelurilor de rotaţie ale moleculei biatomice şi a tranziţiilor care conduc la obţinerea liniilor spectrului Raman, de o parte şi de alta a liniei de difuzie Rayleigh

Un exemplu al utilității spectrelor Raman îl constituie moleculele biatomice cu nuclee identice, cum sunt O_2 și N_2. Pentru astfel de molecule nu pot fi observate direct spectre de rotație sau de oscilație-rotație, deoarece acestea nu au moment electric de dipol permanent. Poate fi obținut în schimb un spectru corelat cu oscilația sau rotația în aceste molecule prin difuzie Raman, deoarece interacțiunea radiației cu moleculele conduce la polarizarea acestora prin inducerea unui moment electric de dipol. Existența unui moment electric de dipol indus conduce la absorbția și emisia de radiație corespunzătoare mișcărilor de rotație și oscilație în moleculă. Desigur, în cazul unei tranziții electronice în O_2 sau N_2, structura fină a spectrului electronic este direct legată de elementele de rotație și oscilație ale moleculei, însă un astfel de spectru se situează în UV-VIS, iar detaliile structurii fine nu pot fi identificate, în general, cu precizie suficientă. Este interesant de notat că, istoric, prima determinare experimentală a momentului de inerție al moleculei N_2 a fost făcută din spectrul Raman al acesteia.

4-4 SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMICE

4-4-1 Diagrama energetică a moleculei biatomice și spectrul electronic

Spectrul electronic este rezultatul tranziției între stări electronice ale moleculei. Spectrele electronice pot fi observate în absorbție sau în emisie. Separația în energie între diferitele stări electronice ale unei molecule biatomice este de ordinul $1-10\ eV$, iar tranzițiile între stări electronice conduc la absorbția sau emisia de radiație situată în domeniul vizibil sau ultraviolet (UV-VIS). Să vedem care este aspectul spectrului electronic al moleculei biatomice, plecând de la diagrama completă a nivelurilor energetice ale acesteia.

Pentru fiecare din stările electronice, corespunzătoare diferitelor configurații electronice, dependența energiei moleculei de distanța de separare internucleară este diferită. Deoarece atomii sunt mai slab legați în stările excitate ale moleculei, curbele care reprezintă energia potențială a moleculei în funcție de distanța internucleară devin din ce în ce mai puțin „adânci" (corespund unei energii de legătură mai mici) și mai largi, adică

distanța internucleară de echilibru crește pe măsură ce energia stării electronice crește, așa cum arată reprezentarea din Figura 4-19, pe care sunt figurate două stări electronice, notate prin energiile electronice corespunzătoare $E_e^{'}$ și $E_e^{''}$.

Fiecare nivel electronic E_e are propriul ansamblu de niveluri de oscilație $v=0,1,2...$, iar fiecare nivel de oscilație E_v are propriul ansamblu de niveluri de rotație $J=0,1,2...$, astfel încât în fiecare stare electronică molecula se poate afla pe diferite niveluri de oscilație E_v și diferite niveluri de rotație E_J (Figura 4-19). Tranzițiile între niveluri electronice conduc la modificarea tuturor celor trei forme de energie, iar variația energiei totale a moleculei, în ipoteza neglijării interacțiunilor între diferitele tipuri de mișcări, este descrisă de

$$\Delta E=\Delta E_e+\Delta E_v+\Delta E_J=\left(E_e^{''}-E_e^{'}\right)+\left(E_v^{''}-E_v^{'}\right)+\left(E_J^{''}-E_J^{'}\right) \tag{4-74}$$

În relația (4-74), termenul electronic ΔE_e reprezintă diferența de energie între minimele celor două stări electronice (corespunzătoare configurației de echilibru), ΔE_v este termenul de oscilație, iar ΔE_J este termenul de rotație. Energia de legătură a stărilor de oscilație și rotație, inițială și, respectiv, finală, este diferită, astfel încât distanța internucleară R_0, momentul de inerție I și frecvența proprie ν_0 sunt diferite pentru cele două stări $E_e^{'}$ și $E_e^{''}$. În cea mai simplă aproximație însă termenul ΔE_v se poate scrie

$$\Delta E_v=E_v^{''}-E_v^{'}=\left(v''+\frac{1}{2}\right)h\nu_0-\left(v'+\frac{1}{2}\right)h\nu_0 \tag{4-75}$$

iar termenul ΔE_J poate fi scris cu suficientă precizie ca

$$\Delta E_J=E_J^{''}-E_J^{'}=J''(J''+1)hB_0-J'(J'+1)hB_0 \tag{4-76}$$

Între cele două stări electronice $E_e^{'}$ și $E_e^{''}$ sunt posibile numeroase tranziții, care conduc la un spectru de linii complex. Spectral, aceste linii se grupează în benzi, așa cum ilustrează Figura 4-20. O tranziție electronică $E_e^{'}\rightarrow E_e^{''}$ conduce la obținerea mai multor benzi spectrale.

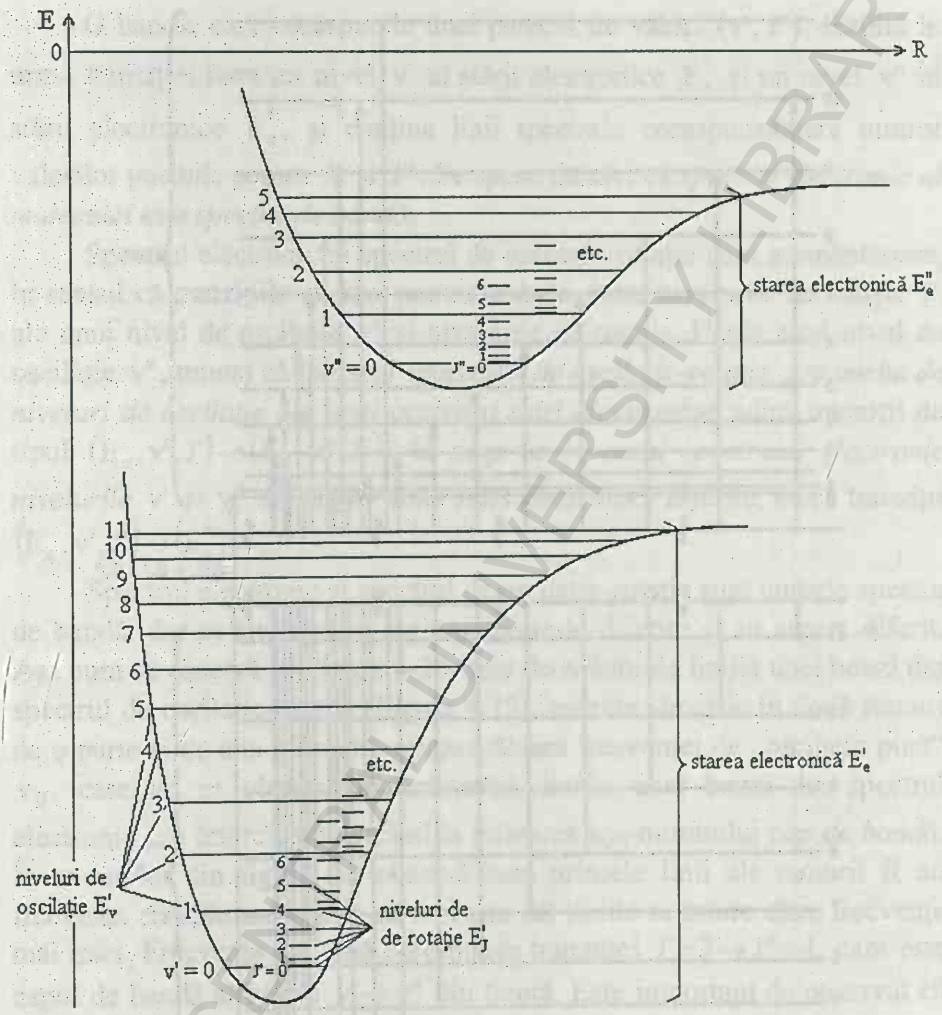


Figura 4-19 Energia moleculei biatomice în funcție de distanța de separare internucleară, pentru două stări electronice ale acesteia

BCU IAȘI / CAMPUS UNIVERSITY LIBRARY

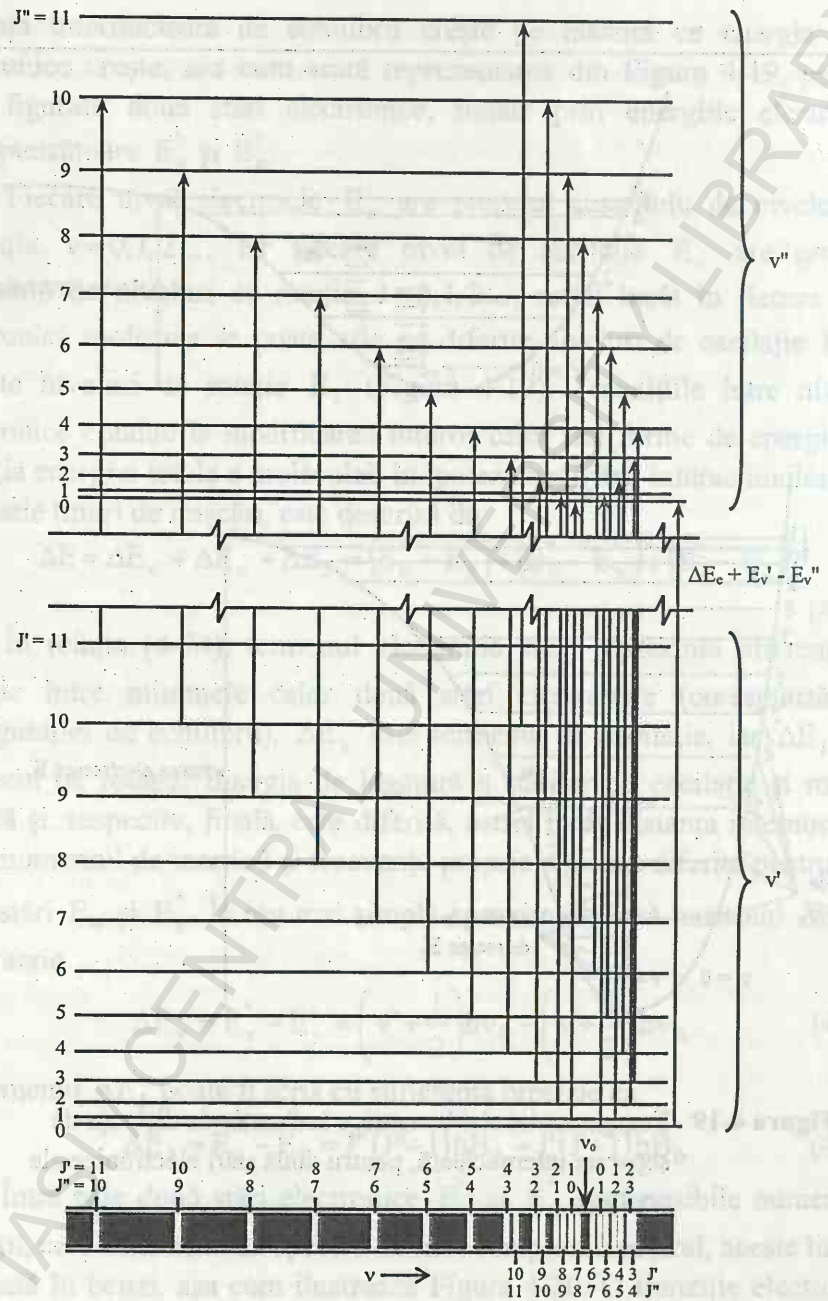


Figura 4-20 Diagrama nivelurilor energetice şi tranziţiilor care conduc la formarea unei benzi în spectrul electronic

O bandă, care corespunde unei perechi de valori (v', v''), rezultă în urma tranziției între un nivel v' al stării electronice E_e' și un nivel v'' al stării electronice E_e'', și conține linii spectrale corespunzătoare tuturor valorilor posibile pentru J' și J''. Se spune de aici că *spectrul electronic al moleculei este spectru de bandă.*

Spectrul electronic și spectrul de oscilație-rotație sunt asemănătoare, în sensul că tranzițiile au loc, pentru ambele, între nivelurile de rotație J' ale unui nivel de oscilație v' și nivelurile de rotație J'' ale altui nivel de oscilație v'', numai că *în cazul spectrului de oscilație-rotație este vorba de niveluri de oscilație ale unei aceleiași stări electronice*, adică tranziții de tipul $(E_e, v', J') \rightarrow (E_e, v'', J'')$, *în timp ce în cazul spectrului electronic nivelurile* v' *și* v'' *aparțin a două stări electronice diferite*, adică tranziții $(E_e', v', J') \rightarrow (E_e'', v'', J'')$.

Spectrul electronic și spectrul de oscilație-rotație sunt ambele spectre de bandă, dar se situează în regiuni spectrale diferite și au aspect diferit. Așa cum se observă în Figura 4-20, spre deosebire de liniile unei benzi din spectrul de oscilație-rotație (Figura 4-13), așezate simetric în două ramuri de o parte și de alta a liniei corespunzătoare frecvenței de „oscilație pură" ν_0, care nu se observă experimental, liniile unei benzi din spectrul electronic „se întorc", conducând la formarea așa-numitului *cap de bandă.* În exemplul din figură, se observă cum primele linii ale ramurii R au frecvență crescătoare, dar la un moment dat liniile se întorc către frecvențe mai mici. Frecvența maximă corespunde tranziției $J'=3 \rightarrow J''=4$, care este capul de bandă al benzii $v' \rightarrow v''$ din figură. Este important de observat că și în exemplul prezentat frecvența ν_0 lipsește din spectru. O bandă electronică este așadar formată din linii, care se apropie unele de altele, în frecvență, din ce în ce mai mult, până la o frecvență limită, corespunzătoare capului de bandă. Figura 4-21 prezintă un fragment din spectrul electronic al moleculei de azot N_2, înregistrat într-un interval din domeniul vizibil, care are aspectul descris și ilustrează toate elementele enumerate teoretic.

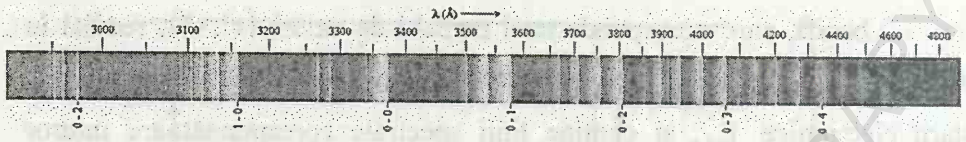


Figura 4-21 Exemplu al spectrului electronic al unei molecule biatomice: imaginea pe o placă fotografică a celui de al doilea sistem pozitiv al moleculei N_2, rezultat la tranziția electronică $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$, cu valorile v'–v'' în dreptul capetelor de bandă, înregistrat în emisie în intervalul spectral 2900 - 4900 Å (din: R. Pearse, A. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", John Wiley & Sons Inc., New York, 1950)

Tranzițiile radiative între diferitele niveluri energetice au loc conform regulilor de selecție. Există reguli de selecție pentru numerele cuantice care caracterizează termenul electronic E_e, pe care însă nu le vom descrie aici. De reținut doar că pentru radiația de dipol se respectă regula de conservare a spinului $\Delta S = 0$.

Regula de selecție pentru termenul de rotație, în cadrul tranzițiilor electronice, este

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad (4\text{-}77)$$

Observăm că, spre deosebire de spectrele de rotație pură, unde $\Delta J = \pm 1$, sunt permise şi tranzițiile pentru care $\Delta J = 0$. Motivul este că schimbarea stării de rotație a moleculei este însoțită şi de modificarea configurației electronice, ceea ce elimină constrângerile legate de paritate care conduceau la interzicerea tranzițiilor $\Delta J = 0$.

Pentru tranzițiile de oscilație, regulile cunoscute, adică $\Delta v = \pm 1$ pentru oscilatorul armonic şi $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots$ pentru oscilatorul anarmonic, se aplică numai dacă starea electronică nu se modifică, adică pentru spectre de oscilație-rotație. În cazul modificării stării electronice regulile de selecție sunt determinate de aşa-numitul principiu Franck-Condon, pe care îl explicăm în cele ce urmează.

Să mai notăm că în cazul în care excitarea moleculei are loc pe o stare electronică instabilă (curba de energie potențială nu prezintă un minim pentru nici o valoare a distanței internucleare R), în care molecula nu este legată, molecula disociază. Deoarece pentru stările nelegate energia

nu este cuantificată, ci poate lua valori într-un interval continuu, spectrul corespunzător conține o bandă continuă. Apariția unui continuu în spectrul de absorbție al unei molecule este dovada experimentală a procesului de fotodisociere (disociere sub acțiunea radiației electromagnetice).

4-4-2Principiul Franck-Condon

Interacțiunea între mişcarea electronică şi mişcarea nucleelor în moleculă este slabă. Mai mult, durata caracteristică efectuării unei tranziții electronice (modificării configurației electronice a moleculei) este $\Delta t \sim 10^{-16}$ s, în timp ce durata caracteristică pentru oscilația nucleelor este mult mai mare, $\Delta t \sim 10^{-13}$ s (mişcările nucleelor sunt mult mai lente față de mişcările electronilor). În aceste condiții, distanța internucleară rămâne aproape aceeaşi în timpul unei tranziții electronice, astfel încât reprezentarea unei tranziții electronice, pe diagrama din Figura 4-22, care conține variația energiei moleculei în funcție de distanța internucleară R, se face corect printr-o *linie verticală*, aceasta însemnând o linie asociată unui R constant. Pentru simplitate pe diagramă nu mai sunt figurate nivelurile de rotație. Aşadar, deoarece în timpul unei tranziții electronice nucleele practic nu îşi modifică poziția şi viteza, tranzițiile între niveluri se reprezintă corect pe diagrama nivelurilor energetice prin linii verticale.

Se poate face următorul raționament. Dacă starea electronică inferioară corespunde unui $v'=0$, atunci densitatea de probabilitate a oscilatorului are valori mari numai în vecinătatea lui R_0, iar o tranziție electronică pe starea electronică superioară duce molecula aproximativ în punctul P de pe curba de energie potențială din Figura 4-22. Acest punct corespunde unui $v''=3$ de pe starea electronică superioară. Este important de observat că în ambele stări (între care are loc tranziția), în interpretarea clasică, nucleele au o energie cinetică mică. În starea inițială, energia cinetică este mică deoarece $v'=0$, iar în starea finală deoarece P corespunde poziției extreme de oscilație pentru $v''=3$, punct în care viteza oscilatorului este zero. Astfel este îndeplinită condiția ca viteza relativă a nucleelor să fie aproximativ aceeaşi în ambele stări în timpul tranziției, pentru ca mişcarea nucleelor să se poată „adapta" rapid noilor condiții

determinate de distribuția electronică. Tranzițiile pentru care sunt îndeplinite aceste condiții au cea mai mare probabilitate de realizare.

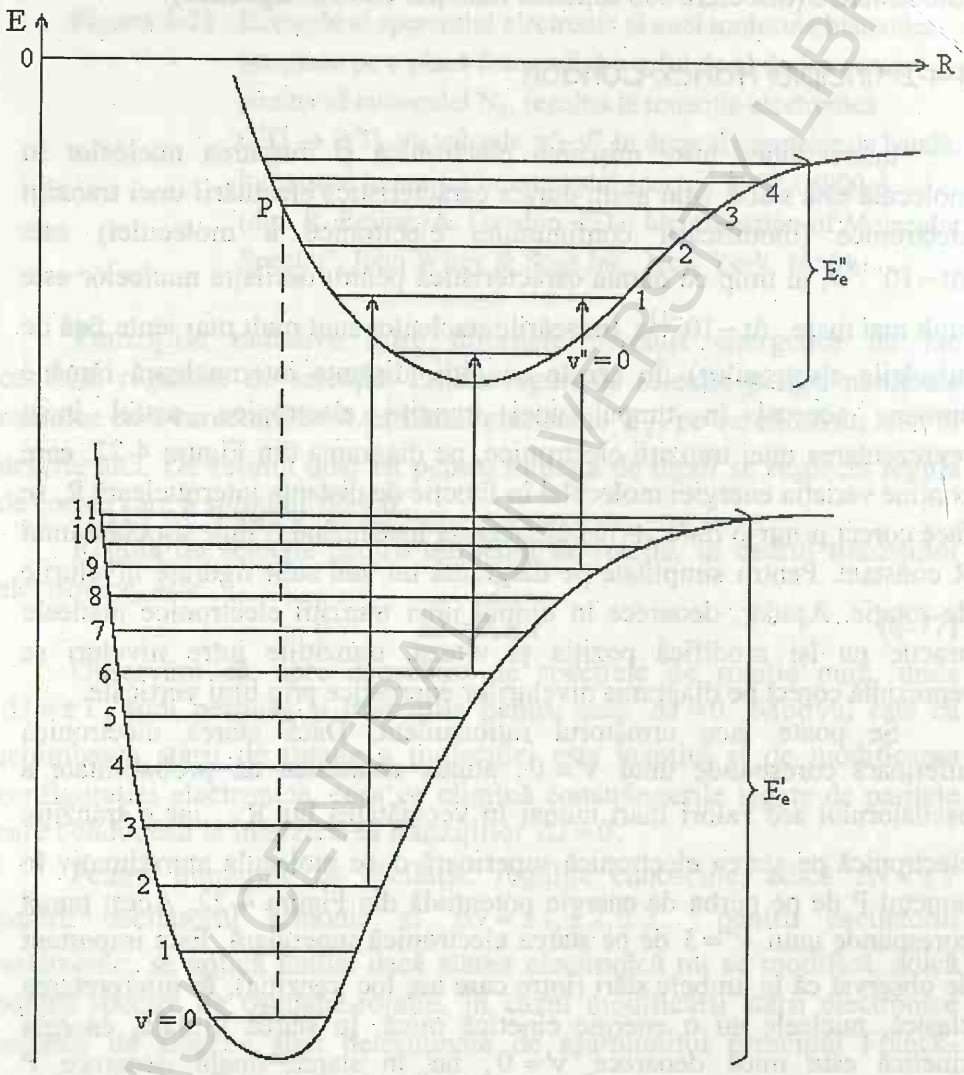


Figura 4-22 Tranziții între niveluri de oscilație a două stări electronice ale moleculei biatomice, care ilustrează principiul Franck-Condon

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tratarea cuantică se obţin aceleaşi rezultate, deoarece în starea fundamentală a oscilatorului, care este $v'=0$, funcţia de undă are amplitudine maximă în punctul corespunzător echilibrului, adică $R=R_0$, în timp ce pentru stările superioare, cum este $v''=3$, funcţia de undă are amplitudine maximă către punctele extreme ale oscilaţiei (vezi exemplul din Figura 4-9). Deoarece integrala din expresia elementului de matrice al momentului de dipol, care determină intensitatea relativă a liniei spectrale, sau regulile de selecţie, conţine produsul dintre funcţiile de undă ale stărilor superioară şi inferioară, intensitatea va fi mare numai atunci când cele două funcţii de undă se suprapun semnificativ (vezi Anexa 3). În general, tranziţiile cele mai probabile au loc, din punct de vedere clasic, între stările cărora le corespunde aceeaşi distanţă internucleară şi pentru care nucleele se găsesc în punctele extreme ale oscilaţiei. Figura 4-22 ilustrează, ca exemple, prin linii verticale, tranziţiile $v'=6\rightarrow v''=0$, $v'=2\rightarrow v''=1$ şi $v'=9\rightarrow v''=1$. Tranziţiile sunt figurate în absorbţie, dar pot avea loc şi în emisie.

Aceste reguli au fost deduse de Franck utilizând argumente clasice, după care Condon le-a demonstrat folosind tratarea cuantică, fiind cunoscute sub denumirea de *principiul Franck-Condon.*

4-4-3Fluorescenţa şi fosforescenţa

Majoritatea moleculelor stabile au configuraţii electronice cu pături complete, în care toţi electronii formează perechi cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$. Stărilor electronice fundamentale ale acestor molecule le corespunde un moment cinetic de spin rezultant egal cu zero, iar în mod normal şi momentul cinetic orbital rezultant este tot nul. Stările fundamentale pentru o mare parte dintre molecule sunt aşadar stări singlet, deoarece numărul cuantic de spin $S=0$ şi multiplicitatea de spin $\chi=1$. În condiţii normale de temperatură, practic toate moleculele se găsesc pe starea electronică fundamentală, deoarece energia necesară excitării pe niveluri electronice superioare nu este disponibilă în ciocnirile obişnuite între molecule datorită agitaţiei termice (vezi paragraful 4-2-4).

Excitarea unei molecule aflate în stare fundamentală, sub acțiunea unei radiații din domeniul UV-VIS, conduce la separarea unei perechi de electroni de pe ultima pătură, prin excitarea unuia dintre ei pe un nivel electronic superior, fără a perturba semnificativ celelalte perechi de electroni. În configurația electronică a moleculei excitate se găsesc astfel doi electroni necompensați (unul pe starea fundamentală și altul pe starea excitată), iar acest sistem se poate afla în două stări de spin, electroni cu spini paraleli $\uparrow\uparrow$ sau antiparaleli $\uparrow\downarrow$. Rezultă că stările excitate ale moleculei pot fi stări singlet sau triplet.

Observație: Discuția cu privire la stările de spin ale unui sistem de doi electroni a fost făcută în paragraful 2-4-2, iar exemplul imediat în acest sens este atomul de heliu, care poate constitui un model simplu pentru descrierea proceselor de bază la interacțiunea radiației cu moleculele.

Să considerăm o moleculă pentru care starea fundamentală este stare singlet și care are două niveluri excitate, dintre care unul triplet și unul singlet, corespunzător așezării celor doi electroni necompensați cu spini paraleli $\uparrow\uparrow$ și, respectiv, antiparaleli $\uparrow\downarrow$. Aceste niveluri electronice sunt reprezentate schematic în Figura 4-23, în care S_0 este starea fundamentală, S_1 starea excitată singlet și T_1 starea excitată triplet. Cele două niveluri, de multiplicitate de spin diferită, au energii foarte apropiate, însă în acord cu regula lui Hund, nivelul triplet T_1 are o energie de legătură puțin mai mare decât nivelul singlet S_1, aflându-se mai jos decât acesta pe diagrama energetică (vezi diagrama nivelurilor energetice ale atomul de heliu din Figura 2-7). Aceste niveluri electronice au fiecare o structură fină asociată cu mișcările de oscilație și rotație din moleculă, conform descrierii din paragrafele precedente, însă pentru simplitate nu o reprezentăm.

În urma absorbției de radiație, molecula poate trece din starea fundamentală S_0 în starea excitată S_1, condiția fiind ca frecvența radiației incidente să coincidă cu frecvența corespunzătoare tranziției $S_0 \rightarrow S_1$. Tranziția directă pe nivelul T_1, foarte apropiat ca energie de S_1, nu este permisă, deoarece implică modificarea spinului și este interzisă de regulile de selecție pentru radiația de dipol, conform cărora $\Delta S = 0$. Molecula aflată în starea excitată S_1 se dezexcită, prin emisie de radiație, înapoi pe starea fundamentală S_0. Acest proces durează un interval de timp de ordinul 10^{-8} s (dat de timpul de viață al nivelului radiativ S_1) și este numit *fluorescență*.

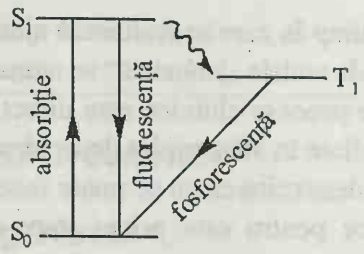


Figura 4-23 Diagrama nivelurilor electronice şi a tranziţiilor care conduc la fenomenele de fluorescenţă şi fosforescenţă pentru o substanţă în stare de vapori

Fenomenul de fluorescenţă constă aşadar în emisia spontană de radiaţie la tranziţia între două stări electronice având aceeaşi multiplicitate de spin.

Este posibil însă ca moleculele aflate pe nivelul S_1 să populeze direct nivelul T_1, de energie foarte apropiată, prin aşa-numite *tranziţii de intercombinare*. Acesta este un proces neradiativ, prin care moleculele aflate pe nivelul S_1 trec pe nivelul T_1. Energia eliberată în urma acestei tranziţii conduce la excitarea stărilor de oscilaţie şi rotaţie ale nivelului T_1. Moleculele ajunse pe nivelul T_1 nu pot reveni decât pe nivelul fundamental S_0. Tranziţia radiativă $T_1 \rightarrow S_0$ este interzisă de regulile de selecţie pentru radiaţia de dipol. Astfel de tranziţii nu sunt însă niciodată absolut interzise, există întotdeauna o probabilitate de realizare a acestora diferită de zero, datorită interacţiunii spin-orbită (vezi Anexa 3). Regula $\Delta S = 0$ este valabilă numai în cazul neglijării interacţiunii spin-orbită, când funcţia de undă totală se scrie ca produs între o funcţie de undă orbitală, care depinde numai de variabilele de poziţie şi o funcţie de undă de spin care depinde numai de variabilele de spin. Interacţiunea spin-orbită trebuie introdusă sub forma unui termen de corecţie în expresia funcţiei de undă totale, astfel încât componentele matricii momentului electric de dipol, la tranziţia între stări cu multiplicitate de spin diferită, nu mai sunt riguros nule. Probabilitatea de tranziţie este însă foarte mică.

Tranziţia radiativă de pe nivelul T_1 pe nivelul fundamental S_0 poate aşadar avea loc, dar, probabilitatea de tranziţie fiind foarte mică, procesul este

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

foarte lent, intervalul de timp în care se realizează ajungând chiar de ordinul secundelor. Acest proces de emisie „întârziată" se numeşte *fosforescenţă*.

Un număr mare de procese chimice este direct legat de timpul lung de viaţă al moleculelor aflate în stări triplet de tipul celor descrise mai sus. Stările triplet de pe care dezexcitarea nu se poate face decât pe stări singlet (cazul sistemelor atomice pentru care prima stare excitată după nivelul fundamental singlet este o stare triplet) sunt stări metastabile. Moleculele aflate pe astfel de stări, cu timp de viaţă lung în comparaţie cu timpul necesar de exemplu pentru ciocniri între molecule, iau parte la reacţii chimice remarcabile.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ELEMENTE DE STATISTICĂ CUANTICĂ

A1-1 Considerații generale

Descrierea unui sistem devine cu atât mai complexă cu cât numărul constituenților sistemului este mai mare, așa cum ușor se observă când se trece de la descrierea atomilor cu un singur electron la cea a atomilor cu mai mulți electroni, apoi a moleculelor și solidelor, sisteme cu complexitate din ce în ce mai mare. Ca un exemplu familiar, să ne imaginăm ce înseamnă descrierea mișcării unei molecule de gaz într-un sistem care conține 1 l din acel gaz în condiții standard (acesta conține $\sim 10^{22}$ molecule!). Din fericire, în general, nu sunt necesare informații atât de detaliate pentru a determina cele mai importante proprietăți ale sistemului, adică proprietățile măsurabile ale acestuia, cum sunt presiunea și temperatura gazului. Mai mult, cel mai adesea însăși complexitatea sistemelor care conțin un număr mare de constituenți este cauza multora din proprietățile simple care pot fi observate în practică.

Dacă aplicăm principiile generale ale mecanicii, cum sunt legile de conservare, unui sistem cu multe particule, mișcarea fiecărei particule sau interacțiunile la care participă o anumită particulă pot fi neglijate, iar proprietățile sistemului pot fi deduse relativ simplu utilizând numai considerații *statistice, cu condiția ca sistemul să conțină suficient de multe particule pentru ca aceste considerații să fie valabile.* Considerațiile statistice pot fi utilizate, de asemenea, ca metode aproximative, în sistemele care conțin un număr mediu de particule (mediu în sensul că nu foarte mare). Un astfel de studiu se poate face, de exemplu, pentru nuclee, care conțin $\sim 10^2$ nucleoni.

Să considerăm un sistem izolat care conține un număr mare de particule, descrise clasic, în echilibru termic la temperatura T. Pentru a realiza și menține acest echilibru, este necesar ca particulele să schimbe energie între ele. În aceste schimburi, energia oricărei particule fluctuează, având uneori valori mai mari, iar alteori mai mici decât valoarea medie a

energiei particulelor din sistem. Cu toate acestea, teoria clasică a mecanicii statistice arată că energiile pe care le poate avea succesiv o particulă, sau energiile diferitelor particule ale sistemului, la un moment dat, sunt determinate de o funcție de distribuție, numită *funcție de distribuție Boltzmann*, care descrie probabilitatea cu care particulele se găsesc pe diferite stări energetice. Aceasta este o funcție care depinde de temperatură. Cunoscând probabilitatea cu care particulele sistemului ocupă diferite stări energetice, pot fi determinate o serie de proprietăți importante ale sistemului, prin calcularea valorilor medii ale proprietăților particulelor, media făcându-se asupra tuturor particulelor din sistem.

Distribuția Boltzmann descrie numărul probabil de particule aflate în diferite stări energetice pentru un sistem clasic care conține un număr mare de particule identice, aflate în echilibru termic la o anumită temperatură. Acesta este un rezultat fundamental al fizicii clasice, nu al fizicii cuantice, însă este, cu toate acestea, utilizat frecvent și în fizica cuantică.

Se demonstrează că în sistemele de particule cuantice, în care trebuie luate în considerare efectele datorate indiscernabilității particulelor identice, există două funcții de distribuție, distribuția Bose, care se aplică particulelor numite bosoni, descrise de funcții de undă simetrice și distribuția Fermi, care se aplică particulelor numite fermioni, descrise de funcții de undă antisimetrice (vezi Tabelul 2-1).

În cazul în care un sistem conține particule identice, dar suprapunerea funcțiilor lor de undă este neglijabilă, distribuția Boltzmann își păstrează valabilitatea, cum se întâmplă, de exemplu, în cazul unui gaz. În domeniul de valori ale densității întâlnite normal în condiții de laborator, funcțiile de undă ale moleculelor gazului, care sunt, desigur, particule identice, nu se suprapun semnificativ, iar distribuția Boltzmann poate fi utilizată pentru descrierea proprietăților sistemului cu precizie suficientă.

A1-2 Distribuții cuantice

Una din ipotezele de bază pentru deducerea legii de distribuție Boltzmann este că *prezența unei particule într-o anumită stare energetică nu influențează probabilitatea ca o altă particulă să se găsească pe aceeași stare.* Această presupunere este perfect acceptabilă în fizica

clasică, însă nu mai este valabilă în fizica cuantică, în care devin esențiale efecte non-clasice, datorate indiscernabilității a două particule identice, atunci când funcțiile lor de undă se suprapun.

De exemplu, într-un sistem de două particule identice descrise de o funcție de undă totală antisimetrică, prezența unei particule într-o anumită stare energetică anulează probabilitatea ca a doua particulă să se afle în aceeași stare. Am demonstrat acest lucru în paragraful 2-3 pentru un sistem de doi electroni. În schimb, într-un sistem de două particule identice descris de o funcție de undă totală simetrică, cum este, de exemplu, un sistem de particule α, în care nu acționează principiul de excluziune, prezența unei particule într-o anumită stare energetică mărește considerabil probabilitatea ca a doua particulă să se găsească în *aceeași* stare cu prima particulă.

Proprietatea unui fermion de a „interzice" unui alt fermion să se afle pe aceeași stare cuantică este cunoscută ca principiul de excluziune, consecințele acesteia fiind descrise în Capitolul 2. Formal, această proprietate are și o altă descriere. *Dacă presupunem că într-o stare cuantică se află n fermioni, probabilitatea ca un alt fermion să ajungă în această stare este mai mică cu un factor (1 - n) față de situația în care nu ar acționa cerințele mecanicii cuantice legate de indiscernabilitatea particulelor identice.* Dacă n = 0, adică pe starea considerată nu se găsește nici un fermion, factorul are valoarea (1 - 0) = 1, ceea ce înseamnă că nu există nici o restrângere pentru ca primul fermion să ajungă pe acea stare. Dar în acest moment n = 1, iar factorul devine (1 - 1) = 0, astfel încât unui al doilea fermion îi este interzis să ajungă pe aceeași stare. Aceasta înseamnă automat că numărul de fermioni aflați pe o stare dată nu poate fi decât n = 0 sau n = 1, în acord cu principiul de excluziune.

Utilizarea pluralului în condiția precedentă poate părea astfel nepotrivită, însă este justificată pentru a enunța o condiție analoagă pentru bosoni. Printr-un raționament asemănător celui din paragraful 2-3, din cazul particulelor descrise de funcții de undă totale antisimetrice Ψ_A, se poate demonstra, în cazul unui sistem de două particule descrise de o funcție de undă totală simetrică Ψ_S, că densitatea de probabilitate $\Psi_S^*\Psi_S$ ca cele două particule să se găsească în aceeași stare cuantică este de două ori mai mare față de densitatea de probabilitate $\Psi^*\Psi$ în cazul în care

sistemul este descris de o funcție de undă Ψ pentru care nu se impune condiția de a avea simetrie definită. Rezultă că probabilitatea ca doi bosoni să se găsească în aceeaşi stare cuantică este dublă față de valoarea pe care ar avea-o pentru două particule clasice (pentru care nu se impun cerințele legate de indiscernabilitatea particulelor identice). Prezența unui boson într-o stare cuantică dublează şansele ca al doilea boson să ocupe aceeaşi stare, în comparație cu cazul particulelor clasice, pentru care nu există nici o corelație particulară între stările energetice ocupate de particule.

Acest raționament poate fi extins pentru un sistem cu trei bosoni, iar apoi pentru n bosoni identici, pentru care se demonstrează că probabilitatea ca aceştia să ocupe aceeaşi stare cuantică este de n! ori mai mare decât probabilitatea corespunzătoare în cazul a n particule identice clasice. Iar *în cazul în care există deja n bosoni într-o aceeaşi stare cuantică, probabilitatea ca un al n+1-lea boson să ajungă în această stare este de (1 + n) ori mai mare față de cazul în care nu ar acționa cerințele impuse de indiscernabilitatea particulelor identice.*

A1-3 Comparația funcțiilor de distribuție

Sistemele de bosoni aflate în echilibru termic la temperatura T sunt descrise de *distribuția Bose*. În această distribuție, numărul mediu, sau probabil, de bosoni, într-un sistem în echilibru la temperatura T, care se află în starea cuantică de energie E, este

$$n_{Bose}(E)=\frac{1}{e^{\alpha}e^{E/KT}-1} \qquad \text{(A1-1)}$$

Sistemele de fermioni sunt descrise de *distribuția Fermi*, iar în această distribuție, numărul mediu, sau probabil, de fermioni, într-un sistem în echilibru la temperatura T, care se află în starea cuantică de energie E, este

$$n_{Fermi}(E)=\frac{1}{e^{\alpha}e^{E/KT}+1} \qquad \text{(A1-2)}$$

În relațiile (A1-1) şi (A1-2) funcția $\alpha=\alpha(T)$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul unui sistem clasic în echilibru la temperatura T, numărul mediu, sau probabil, de particule care se găsesc în starea cuantică de energie E este dat de *distribuția Boltzmann*, care într-o formă generală este

$$n(E) = A\, e^{-E/KT} \qquad \text{(A1-3)}$$

Pentru a compara cele trei funcții de distribuție, putem lua constanta A din relația (A1-3) egală cu $e^{-\alpha}$, iar distribuția Boltzmann devine

$$n_{Boltzmann}(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/KT}} \qquad \text{(A1-4)}$$

Parametrul α, pentru o temperatură dată și un anumit sistem, este determinat de numărul total de particule din sistem, acest lucru fiind valabil pentru toate cele trei distribuții.

Dacă se compară cele trei relații, eventual prin reprezentări grafice, se observă că numărul de particule aflate în stările cuantice cu $E < KT$ este mai mare în cazul distribuției Bose față de distribuția Boltzmann și tinde la infinit pentru $E \to 0$, în timp ce pentru $E > KT$, distribuția Bose se apropie din ce în ce mai mult de forma exponențială a distribuției Boltzmann, devenind la limită, pentru $E >> KT$, identică cu aceasta. Acesta este domeniul în care numărul mediu de particule pe o stare cuantică este $<<1$.

În cazul distribuției Fermi, datorită principiului de excluziune, nu poate exista mai mult de o particulă pe o stare cuantică. Se definește *energia Fermi* ca

$$E_F = -\alpha KT \qquad \text{(A1-5)}$$

astfel încât

$$\alpha = -\frac{E_F}{KT} \qquad \text{(A1-6)}$$

de unde (A1-2) devine

$$n_{Fermi}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} \qquad \text{(A1-7)}$$

Pentru stările cu $E << E_F$, exponențiala din (A1-7) tinde la 0 pentru temperaturi joase, iar $n_{Fermi} \to 1$. Aceste stări conțin un fermion. Pentru stările cu $E >> E_F$, la temperaturi joase, distribuția Fermi se apropie de distribuția Boltzmann. Să notăm că în acest domeniu numărul mediu de particule pe o stare cuantică este $<<1$. Pentru $E = E_F$, numărul mediu de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

particule pe o stare cuantică este egal exact cu 1/2, datorită modului în care este definit E_F.

Rezultă, în general, că la energii mari, $E >> KT$, pentru care numărul de particule pe o stare cuantică în distribuția clasică este $<<1$, *distribuțiile cuantice tind către distribuția clasică*

$$n_{Fermi} \cong n_{Boltzmann} \cong n_{Bose} \text{ dacă } n_{Boltzmann} << 1 \qquad \text{(A1-8)}$$

La energii mici, $E << KT$, pentru care numărul de particule pe o stare cuantică este comparabil sau mai mare decât 1, distribuțiile cuantice se îndepărtează, în direcții opuse, de distribuția clasică

$$n_{Fermi} < n_{Boltzmann} < n_{Bose} \text{ dacă } n_{Boltzmann} \gtrsim 1 \qquad \text{(A1-9)}$$

Dacă $n_{Boltzmann} << 1$ efectele datorate indiscernabilității a două particule identice au foarte puține șanse să se manifeste, deoarece oricum probabilitatea ca două particule să se afle în aceeași stare cuantică este foarte redusă. Astfel distribuțiile cuantice conduc la aceleași rezultate ca distribuția clasică. Tabelul A1-1 rezumă cele mai importante proprietăți ale celor trei funcții de distribuție.

În domeniul în care $n_{Boltzmann} << 1$ este foarte util așa-numitul *factor Boltzmann*

$$\frac{n_{Boltzmann}(E_1)}{n_{Boltzmann}(E_2)} = e^{-(E_2 - E_1)/KT} \qquad \text{(A1-10)}$$

care descrie raportul numerelor de particule aflate pe două stări cuantice, de energie E_1 și E_2, într-un sistem în echilibru la temperatura T. Relația (A1-10) poate fi aplicată pentru toate sistemele cuantice cu energii mai mari cu câțiva KT față de starea fundamentală. Aceste stări sunt slab populate, astfel încât $n_{Boltzmann} << 1$. De exemplu, în cazul unui gaz în echilibru la temperatura T, în care au loc ciocniri între atomi datorită agitației termice, stările excitate ale atomilor sunt, în mod normal, slab populate.

Tabelul A1-1 Comparația celor trei funcții de distribuție

	Boltzmann	Bose	Fermi
Caracteristici de bază	Se aplică particulelor discernabile	Se aplică particulelor indiscernabile care nu se supun principiului de excluziune	Se aplică particulelor indiscernabile care se supun principiului de excluziune
Exemple de sisteme	Particule discernabile, sau aproximație a distribuțiilor cuantice pentru $E >> KT$	Bosoni – particule identice cu spin zero sau întreg	Fermioni – particule identice cu spin semiîntreg
Funcții proprii ale particulelor	Nu sunt restrângeri de simetrie	Simetrice la permutarea coordonatelor particulelor	Antisimetrice la permutarea coordonatelor particulelor
Funcția de distribuție	Exponențială	Pentru $E >> KT$, exponențială Pentru $E << KT$, valori mai mari decât cele date de distribuția Boltzmann	Pentru $E >> KT$, exponențială dacă $E >> E_F$ Dacă $E_F << KT$, scade abrupt lângă E_F

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SIMETRIA SISTEMELOR ATOMICE

A2-1 Clasificarea după simetrie

Spunem că un obiect este simetric dacă acesta are aceeaşi aparenţă, sau una echivalentă, atunci când este privit din puncte diferite. Această idee poate fi generalizată într-o reprezentare formală. Să considerăm, de exemplu, rotaţia unei foi de formă pătrată, ca în Figura A2-1, cu un unghi de 90° în jurul unei axe perpendiculare pe foaie şi care o intersectează în centru (marcat pe figură cu O). Rezultatul este o imagine a foii care nu poate fi deosebită de prima imagine. Acea axă este un exemplu de *element de simetrie*, iar rotaţia în jurul axei este o *operaţie de simetrie*. Desigur, în acest exemplu obiectul prezintă şi alte elemente de simetrie, din care o parte sunt schiţate pe reprezentarea din dreapta figurii. Aceste elemente pot fi identificate sistematic, după cum vom descrie în cele ce urmează.

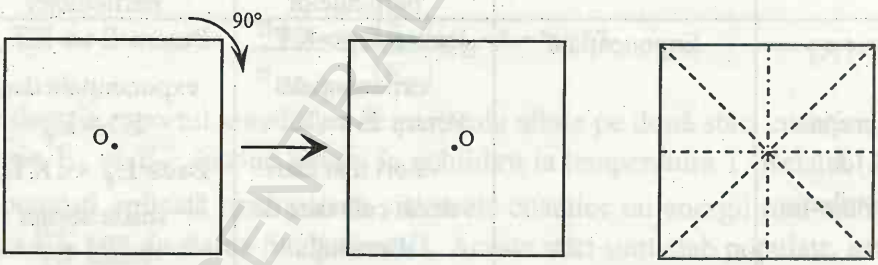


Figura A2-1 Simetria unui obiect de formă pătrată

O operaţie de simetrie poate avea, sau nu, mai multe părţi distincte. Poate şi să nu aibă nici o parte, ca în operaţia nulă sau *operaţia identitate*, care lasă obiectul în starea în care se află. Pentru această operaţie ne putem imagina că dacă închidem ochii cât timp altcineva efectuează operaţia, nu suntem capabili după aceea să distingem între o imagine *echivalentă,* dar *diferită* a obiectului şi o imagine *echivalentă* şi *identică*. Evident, toate

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

obiectele posedă elementul identitate, dar relevanța altor elemente și operații de simetrie depinde de fiecare sistem în parte.

Întreaga mulțime a operațiilor de simetrie care caracterizează un obiect, asociate elementelor de simetrie ale acelui obiect, formează un *grup de simetrie*. Acesta constituie punctul de plecare pentru un subiect numit *teoria grupurilor*. Obiectele de orice tip se pot clasifica după proprietățile lor de simetrie, însă în discuția care urmează ne vom referi numai la sistemele atomice, și în particular la molecule, deoarece aplicațiile teoriei grupurilor sunt foarte importante în chimie. Moleculele se clasifică, după proprietățile lor de simetrie *spațială*, în grupuri de simetrie, iar una din metodele de studiu a moleculelor se bazează pe analiza acestor grupuri de simetrie. Moleculele caracterizate *exact* de aceleași elemente și operații de simetrie fac parte din același grup, oricât de diferite ar fi proprietățile lor chimice.

Fiecare stare electronică stabilă a moleculei se caracterizează printr-o anumită configurație de echilibru a nucleelor. Configurația de echilibru corespunde minimului energiei electronice a moleculei în starea considerată, în funcție de coordonatele relative ale nucleelor. Prin *simetria moleculei* se înțelege *simetria configurației de echilibru a nucleelor*, iar mai exact ne referim la *simetria configurației de echilibru în starea fundamentală*.

Existența unei anumite simetrii a configurației de echilibru determină proprietățile de simetrie ale stărilor moleculei, precum și simetria mișcărilor nucleelor din moleculă, adică oscilațiilor și rotațiilor. Simetria configurației nucleelor înseamnă simetrie a distribuției de sarcină din moleculă, atât electronică, datorită simetriei câmpului de forțe creat de nuclee, cât și, desigur, nucleară. Această distribuție determină caracteristici electrice importante ale moleculei, în primul rând, momentul electric de dipol, dar și polarizabilitatea, activitatea optică ș.a. Existența momentului de dipol, permanent și/sau indus, legată direct de simetria moleculei, condiționează obținerea spectrelor moleculelor. Spectrul electronic, spectrul de oscilație-rotație și spectrul Raman sunt toate legate, într-un fel sau altul, de oscilațiile atomilor care intră în componența moleculelor, complecșilor chimici etc. De altfel, o mare parte a comportamentului sistemelor atomice se datorează oscilațiilor atomilor în jurul pozițiilor lor de echilibru. Descrierea proprietăților de tipul celor enumerate, determinate direct de simetria

sistemului, poate fi făcută simplu şi eficient folosind teoria grupurilor, ceea ce simplifică mult analiza făcută pe baza teoriei cuantice.

Să mai notăm că cele descrise se referă la *simetria spaţială* a sistemelor atomice. În afară de simetria spaţială, este importantă, atât pentru atomi cât şi pentru molecule, *simetria de permutare*, legată de existenţa particulelor identice. În orice sistem atomic, particulele identice sunt electronii, iar în cazul moleculelor care conţin nuclee identice trebuie de asemenea, luată în considerare simetria de permutare a acestor nuclee. În cazul simetriei de permutare, operaţiile de simetrie sunt permutările de particule identice.

A2-2 Operaţii de simetrie

Prin *operaţie de simetrie* se înţelege transformarea unui obiect, în urma căreia fiecare punct al obiectului coincide cu un punct echivalent, sau cu acelaşi punct, în orientarea sa iniţială. Printr-o operaţie de simetrie, un obiect ajunge într-o *configuraţie echivalentă, indiscernabilă* de configuraţia iniţială, fără a fi, în mod necesar, identică cu aceasta.

Operaţiile de simetrie sunt rotaţii, reflexii, inversiuni şi se efectuează în raport cu elemente geometrice ale obiectului respectiv, numite *elemente de simetrie*. Elementul de simetrie este o entitate geometrică în raport cu care se pot efectua una sau mai multe operaţii de simetrie. Un obiect poate avea axe de simetrie, plane de simetrie şi puncte de simetrie. Elementele de simetrie ale unui obiect se identifică şi se descriu întotdeauna odată cu operaţiile de simetrie asociate. *Mulţimea operaţiilor de simetrie ale unui obiect formează un grup în sens matematic.*

Simetria moleculei se caracterizează astfel prin apartenenţa sa la un anumit grup punctual de simetrie. Grupurile de simetrie ale moleculelor sunt *grupuri punctuale*, deoarece toate operaţiile de simetrie ale moleculei trebuie să lase fix cel puţin un punct, şi anume centrul de masă. La efectuarea operaţiilor de simetrie ale grupului punctual dat, configuraţia de echilibru a moleculei se transformă în ea însăşi. Pentru descrierea simetriei moleculelor, se consideră numai patru tipuri de elemente de simetrie şi operaţiile asociate acestora, pentru care vom prezenta câteva exemple. Însă înainte facem o prezentare generală.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observație: Există o convenție de notare a elementelor de simetrie, iar la notația operațiilor de simetrie se adaugă simbolul de operator deasupra simbolului elementului de simetrie.

O definiție mai exactă a operației de simetrie poate fi dată folosind elemente de mecanică cuantică, în care exprimăm operațiile prin operatori. Convenim să exprimăm operația de simetrie prin operatorul de simetrie $\hat{R}$. Efectuarea unei operații de simetrie asupra unui sistem, prin intermediul operatorului de simetrie $\hat{R}$, produce o copie identică cu sistemul original. Este important de subliniat însă că atât copia cât și originalul sunt mărimi observabile. Rezultă că o astfel de transformare, în urma căreia sistemul trece dintr-o stare descrisă de funcția de undă ψ, în altă stare, descrisă de funcția de undă ψ', nu trebuie să modifice mărimile măsurabile (observabile sau determinabile experimental) care caracterizează sistemul, cum sunt, de exemplu, densitatea electronică sau energia. În schimb, funcțiile de undă ψ și ψ' corespunzătoare celor două stări nu trebuie neapărat să fie identice, deoarece acestea nu sunt mărimi observabile.

Astfel, la efectuarea operației

$$\hat{R}\psi = \psi' \tag{A2-1}$$

ne întrebăm în ce mod pot diferi ψ și ψ', astfel încât mărimile observabile asociate acestora, de exemplu, energia

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi' \rangle}{\langle \psi | \psi' \rangle} \tag{A2-2}$$

și densitatea electronică locală

$$\rho = e\psi^{*}\psi \tag{A2-3}$$

să nu se modifice. Rezultă că operația de simetrie $\hat{R}$ trebuie să modifice funcția de undă ψ cel mult printr-o constantă C, astfel încât

$$\psi' = C\psi \tag{A2-4}$$

Bineînțeles, constanta C trebuie să aibă modulul egal cu unitatea. Dacă C este o mărime reală, poate lua valorile

$$C = \pm 1 \tag{A2-5}$$

Dar pentru a nu restrânge generalitatea, trebuie să lucrăm cu mărimi complexe. Factorul complex de fază $e^{i\alpha}$ ($\alpha \in \mathcal{R}$) are modulul egal cu

unitatea şi este echivalentul în spaţiul complex al factorului real de fază ± 1. Rezultă că

$$\hat{R}\psi = e^{i\alpha}\psi \qquad \text{(A2-6)}$$

Condiţia de normare este respectată, iar mărimile măsurabile, de exemplu E şi ρ rămân, de asemenea, nemodificate.

Rezultă că $\psi' = e^{i\alpha}\psi$ este funcţie proprie şi pentru hamiltonianul $\hat{H}$. De aici avem

$$\hat{H}\psi' = \hat{H}\left(\hat{R}\psi\right) = \hat{H}e^{i\alpha}\psi = e^{i\alpha}E\psi = Ee^{i\alpha}\psi = E\psi' = E\hat{R}\psi = \hat{R}\hat{H}\psi \qquad \text{(A2-7)}$$

adică

$$\hat{H}\hat{R}\psi = \hat{R}\hat{H}\psi \qquad \text{(A2-8)}$$

Relaţia (A2-8) oferă o definiţie riguroasă pentru operaţia de simetrie. *Un operator de simetrie este un operator care comută cu hamiltonianul sistemului*, iar *valorile proprii ale operatorilor de simetrie determină simetria orbitalilor moleculari.*

Nu ne propunem însă să intrăm în detalii teoretice complicate, deoarece discuţia se poate face şi cu elemente mai simple.

A2-3 Elemente şi operaţii de simetrie ale moleculelor

Simetria moleculelor se caracterizează prin patru elemente de simetrie şi operaţiile de simetrie punctuale (care lasă fix centrul de masă al moleculei) asociate acestora.

1. *Axa de rotaţie de ordin n*, numită şi *axă de simetrie proprie de ordin n*, notată C_n, iar operaţia de simetrie este rotaţia cu unghiul $2\pi/n$ în jurul axei.

O axă de simetrie proprie poate fi identificată relativ uşor, fiind simplu de observat că în raport cu C_n pot fi efectuate n rotaţii succesive, cu acelaşi unghi $2\pi/n$, la sfârşit, regăsindu-se configuraţia iniţială. De altfel, simbolul C este iniţiala de la „ciclic", operaţia de rotaţie în jurul axei de simetrie conducând la o permutare ciclică a coordonatelor. În raport cu axa proprie de ordin n se pot efectua n operaţii de simetrie

$\hat{C}_n^1$ (rotația cu unghiul $2\pi/n$), $\hat{C}_n^2$ (rotația cu unghiul $2\cdot 2\pi/n$), $\hat{C}_n^3$ (rotația cu unghiul $3\cdot 2\pi/n$), ... $\hat{C}_n^n$ (rotația cu unghiul $n\cdot 2\pi/n$), ultima operație fiind echivalentă cu operația identitate $\hat{C}_n^n = I$.

Identificarea elementelor de simetrie ale unei molecule se face întotdeauna începând cu axa de rotație proprie de ordin cel mai înalt. Această axă este foarte importantă, deoarece selectează o direcție privilegiată în spațiu şi devine axa z a sistemului.

2. *Planul de simetrie*, notat σ, iar operația de simetrie este reflexia față de acest plan, notată $\hat{\sigma}$. Simbolul provine, cel mai probabil, prin derivarea primei litere din cuvântul din limba germană „*S*piegel" = oglindă, reflexia față de un plan fiind numită şi oglindire.

Planele de simetrie sunt de două tipuri. Un obiect poate avea *cel mult un plan de simetrie perpendicular pe axa de rotație de ordin cel mai înalt* (axa z), acesta fiind un *plan orizontal de simetrie*, care se notează cu σ_h (în engleză „*h*orizontal"). Pot exista, în schimb, mai multe plane de simetrie (uneori chiar o infinitate) *care conțin axa de rotație de ordin cel mai înalt*, acestea sunt *plane verticale* şi se notează cu σ_v („*v*ertical").

3. *Centrul de simetrie*, notat *i* (simbol cu literă mică pentru a evita confuzia cu operația identitate, notată, de cele mai multe ori, cu *I*), iar operația de simetrie este inversiunea tuturor punctelor obiectului în raport cu acest punct, notată $\hat{i}$.

4. *Axa de rotație-reflexie de ordin n*, numită şi *axă de simetrie improprie de ordin n*, notată S_n, față de care operația de simetrie este o operație compusă, formată dintr-o rotație cu unghiul $2\pi/n$ în jurul axei urmată de o reflexie față de un plan perpendicular pe axă. De reținut că nu este obligatoriu ca rotația cu unghiul $2\pi/n$ şi/sau reflexia față de plan să fie *separat* operații de simetrie. În raport cu axa improprie S_n pot fi efectuate *n* operații de simetrie, $\hat{S}_n^1$, $\hat{S}_n^2$, ... $\hat{S}_n^n = I$.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Axele de simetrie improprii sunt, de multe ori, relativ dificil de identificat, însă multe molecule posedă astfel de axe, existența sau absența acestora fiind cea care determină activitatea optică a moleculelor.

Trebuie subliniată o proprietate cu consecințe importante, și anume că $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$, iar $\hat{S}_2 = \hat{i}$. Aceasta înseamnă că planele și centrul de simetrie ale unui obiect sunt echivalente cu axele de simetrie improprii de ordinul 1 și respectiv 2. Rezultă că, *dacă o moleculă se poate roti sau reflecta în raport cu centrul ei, astfel încât după efectuarea acestei operații imaginea moleculei să fie identică sau să se suprapună exact cu imaginea originală, molecula are o simetrie punctuală de un anumit tip.* Există *numai două operații de simetrie punctuale fundamentale* și anume rotația simplă în jurul unei axe C_n și rotația-reflexia în raport cu o axă S_n. Mai mult, C_1 este echivalentă cu a nu modifica nimic, adică operația identitate I, reflexia față de un plan σ este echivalentă cu S_1, iar inversia în raport cu i este echivalentă cu S_2.

Aplicațiile din paragraful A2-5 vor demonstra aceste proprietăți ale operațiilor de simetrie.

A2-4 Noțiuni de bază din teoria grupurilor

Din definiția operației de simetriei rezultă că mulțimea operațiilor de simetrie ale unui sistem formează un grup în sens matematic. Se numește *grup* mulțimea elementelor arbitrare care satisfac anumite condiții. Ne interesează aici grupurile care reprezintă mulțimea operațiilor de simetrie care transformă sistemul atomic considerat în el însuși. În cazul simetriei spațiale, operațiile de simetrie sunt rotațiile cu un anumit unghi în jurul unei axe de simetrie, reflexia față de un plan de simetrie, inversiunea în raport cu centrul de simetrie. În cazul sistemelor infinite, de exemplu, un cristal nelimitat, care reprezintă o rețea spațială, la acestea se adaugă translația paralelă cu o distanță egală cu un multiplu al constantei rețelei, dar aceasta nu mai este o simetrie punctuală, ci o simetrie de translație.

Fie o mulțime de elemente $\mathbf{G} = \{A, B, C ...\}$ diferite între ele. Definim o operație internă numită *produs*, care asociază fiecărei perechi de elemente din grup un alt element.

Observație: În acest caz, produsul se înțelege în sens generalizat, ca o compunere a două elemente care conduce, după o anumită regulă, la un al treilea element.

Condițiile pe care trebuie să le satisfacă mulțimea elementelor considerate pentru a constitui un grup, sau postulatele grupului, sunt

1) $\forall A,B\in\mathbf{G},\ \exists C\in\mathbf{G}$ *a.î.* $A\circ B=C$ (produsul a două elemente din grup este, de asemenea, un element al grupului)
2) $\forall A,B,C\in\mathbf{G},\ (A\circ B)\circ C=A\circ(B\circ C)$ (legea asociativității)
3) $\forall A\in\mathbf{G},\ \exists I\in\mathbf{G}$ *a.î.* $A\circ I=I\circ A=A$ (existența elementului identitate, numit uneori element unitate, sau element neutru, notat și E)
4) $\forall A\in\mathbf{G},\exists A^{-1}\in\mathbf{G}$ *a.î.* $A\circ A^{-1}=A^{-1}\circ A=I$ (existența elementului invers)

În cazul grupurilor numite *grupuri Abeliene*, produsul este în plus și comutativ, adică $\forall A,B\in\boldsymbol{G},\ A\circ B=B\circ A$, dar numai unele dintre grupurile de simetrie sunt de acest tip.

Exemple de grupuri cunoscute sunt mulțimea numerelor întregi $\mathcal{Z}$, care formează un grup față de operația de adunare, elementul identitate fiind 0, iar elementul invers fiind negativul fiecărui număr ($A\rightarrow -A$), și mulțimea numerelor reale diferite de zero $\mathcal{R}^{*}\equiv\mathcal{R}\setminus\{0\}$, care formează un grup față de operația de înmulțire obișnuită.

Pentru operațiile de simetrie, produsul se obține prin aplicarea succesivă, într-o anumită ordine, a două operații de simetrie, din care rezultă întotdeauna o posibilă operație de simetrie. De exemplu, produsul a două rotații succesive în jurul unei axe date, cu unghiurile ϕ_1 și ϕ_2, este întotdeauna o rotație în jurul aceleiași axe, cu unghiul $\phi_1+\phi_2$

$$\hat{C}_n^{\phi_1+\phi_2}=\hat{C}_n^{\phi_1}\circ\hat{C}_n^{\phi_2} \qquad \text{(A2-9)}$$

Numărul elementelor din grup definește ordinul grupului. Grupurile se împart în grupuri finite și grupuri infinite.

Să considerăm cazul cel mai simplu, al grupurilor care conțin două elemente, elementul identitate I și elementul A, pentru care $A\circ I=I\circ A=A$ și $A\circ A=I$. Asemenea grupuri sunt grupul inversiunilor C_i în raport cu centrul de simetrie ($A=\hat{i}$), grupul reflexiilor C_s față de planul de simetrie

($A=\hat{\sigma}$), grupul rotațiilor în jurul axei de simetrie de ordinul doi C_2 ($A=\hat{C}_2^1$, $\hat{C}_2^1$ fiind operația de rotație cu 180°), grupul permutărilor a două particule identice ($A=\hat{P}_{12}$, unde $\hat{P}_{12}$ este operația de permutare a particulelor identice 1 şi 2). Pentru aceste grupuri există două tipuri de simetrie opuse, deosebirea dintre acestea putând fi caracterizată, sub formă generală, cu ajutorul semnelor + şi -.

Deosebirea dintre tipurile de simetrie + şi - pentru stările unui sistem atomic se determină prin comportarea diferită a funcțiilor de undă care descriu aceste stări la efectuarea operației de simetrie $\hat{A}$. Funcția de undă fie rămâne nemodificată, iar atunci avem o simetrie de tip +, fie îşi modifică *numai* semnul, iar atunci simetria este de tip -. Cele două tipuri de stări ale sistemului atomic, care după simetria lor fac parte din grupurile enumerate, sunt denumite, de obicei,

- *pare* şi *impare* pentru grupul inversiunilor, în raport cu centrul de simetrie C_i,
- *pozitive* şi *negative* pentru grupul reflexiilor, în raport cu planul de simetrie C_s,
- *simetrice* şi *antisimetrice* (față de axă) pentru grupul rotațiilor cu 180° în jurul axei de simetrie C_2,
- *simetrice* şi *antisimetrice* pentru grupul permutărilor a două particule identice P_{12}.

O parte din aceste noțiuni au fost întâlnite în Capitolele 2 şi 3.

A2-5 Aplicații

Simetria unei molecule fiind determinată de structura acesteia, poate fi urmărită mai uşor în corelație cu clasificarea tipurilor de structură spațială a moleculelor, prezentată în paragraful 2-6-5. De aceea, în acest paragraf sunt prezentate multe exemple dintre cele deja cunoscute. Să notăm că în exemplele prezentate în continuare ne vom referi, aşa cum se procedează în limbajul curent, la atomii constituenți ai moleculei, deşi, aşa cum am arătat, este vorba de pozițiile nucleelor din moleculă.

Pentru analiza simetriei unei molecule, este necesară alegerea unui sistem de referință. Acesta este determinat chiar de simetria moleculei şi trebuie să permită comparația cu alte tipuri de molecule.

Sunt stabilite prin convenție o serie de reguli pentru alegerea sistemului de referință.

1. Originea sistemului se fixează în centrul de masă al moleculei.
2. Atribuirea axei z se face
   a) dacă există o singură axă de simetrie de rotație, aceasta devine axa z,
   b) dacă există mai multe axe de simetrie de rotație, axa cu ordinul cel mai înalt stabileşte direcția axei z,
   c) dacă există mai multe axe de rotație de acelaşi ordin, acesta fiind şi ordinul cel mai înalt, axa z este cea care trece prin cei mai mulți atomi.
3. Axa x se alege
   a) dacă molecula este plană şi axa z se găseşte în planul moleculei, axa x are direcția normalei la acest plan,
   b) dacă molecula este plană, iar axa z este perpendiculară pe planul moleculei, axa x (care, împreună cu axa y, se găseşte în planul moleculei) este cea care trece prin cei mai mulți atomi.

Când nu este posibil să se urmărească aceste reguli, alegerea sistemului de coordonate se face intuitiv, în corelație cu elementul de simetrie „cel mai puternic" al structurii respective.

Întotdeauna este recomandabil ca identificarea elementelor de simetrie ale unei molecule să se facă începând cu axa de rotație proprie de ordin cel mai înalt C_n. Multe molecule au o astfel de axă, care selectează direcția privilegiată în spațiu şi defineşte astfel axa z a sistemului. Urmează apoi identificarea planului orizontal de simetrie σ_h, în cazul în care acesta există. Acest plan defineşte astfel coordonatele (x, y) ale sistemului. Se urmăresc apoi planele verticale de simetrie σ_v. La intersecția diferitelor plane de simetrie, se găsesc, în general, noi axe de simetrie, care pot fi axe proprii C_n sau axe improprii S_n. La sfârşit, se verifică dacă sistemul are sau nu centru de simetrie *i*.

Acolo unde este posibil, figurile din exemplele următoare conțin și sistemul de coordonate ortogonal drept asociat corespunzător simetriei moleculelor.

A2-5-1 Rotația în raport cu axele de simetrie proprii

Câteva exemple de molecule care au axe de rotație proprii sunt prezentate în Figurile A2-2 și A2-3. Rotația cu 180° în jurul unei axe perpendiculare pe planul moleculei trans-dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$ (Figura A2-2.a), care intersectează legătura C=C la jumătatea distanței dintre cei doi atomi, este o axă de simetrie proprie de ordin 2, C_2 ($2\pi/2 = 180°$). În urma acestei operații, cei doi atomi C își schimbă poziția între ei, fiecare din cei doi atomi H ajunge pe poziția celuilalt, la fel și cei doi atomi Cl, dar fiind vorba de atomi identici, configurația rezultantă este echivalentă cu cea inițială.

Observație: Structura moleculei dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$ este aceeași cu cea a moleculei etilenă C_2H_4, despre care am vorbit în paragraful 3-6-4, adică moleculă plană, cu toate unghiurile de valență egale cu 120°.

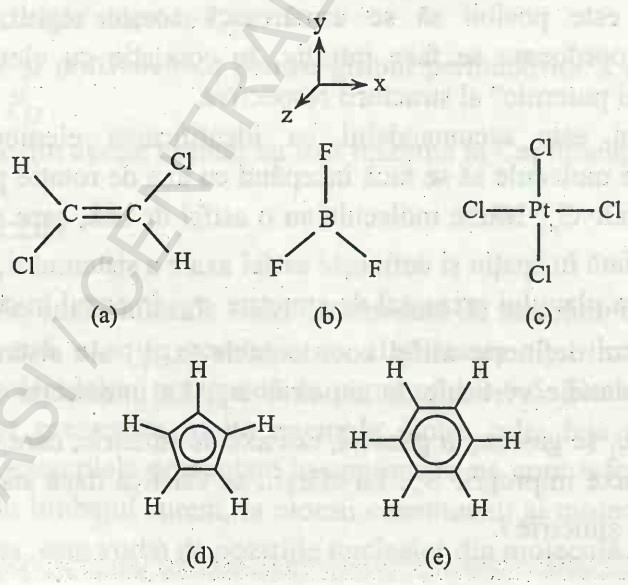


Figura A2-2 Molecule plane, cu axe de simetrie proprii C_n

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mod asemănător, se observă simplu că molecula fluorură de bor BF_3 (b) are o axă proprie C_3 (rotații succesive cu câte $2\pi/3 = 120°$ permută ciclic cei trei atomi de fluor, configurațiile fiind echivalente cu cea inițială), molecula clorură de platină $PtCl_4$ (c) are o axă C_4 (rotații succesive cu câte $2\pi/4 = 90°$), molecula ciclopentadienă C_5H_5 (d) o axă C_5 (rotații succesive cu câte $2\pi/5 = 72°$), iar molecula de benzen C_6H_6 (e) o axă C_6 (rotații succesive cu câte $2\pi/6 = 60°$), aceste axe fiind de fiecare dată perpendiculare pe planul moleculei și trecând prin centrul geometric al acesteia.

Există și molecule care nu au structură plană, dar au axe de simetrie proprii. Molecula trans-1,2-diclorciclohexan $C_6H_{10}Cl_2$ (Figura A2-3.a) are o axă proprie de ordinul 2, C_2, aflată în planul moleculei, care intersectează la jumătate legătura dintre cei doi atomi C legați cu atomi Cl și legătura C-C opusă. Molecula de amoniac NH_3 (b) are o axă C_3 care trece prin atomul N (vârful piramidei) și centrul bazei triunghiulare echilaterale formate de cei trei atomi H. Moleculele pentacarbonil de fier $Fe(CO)_5$ (c) și cloroform $CHCl_3$ (d) au fiecare o axă C_3, iar moleculele cis-1,2,3,4-tetraclorciclobutan $C_4H_4Cl_4$ (e) și hexacarbonil de wolfram $W(CO)_6$ (f) au câte o axă C_4.

Toate moleculele liniare, de exemplu, acetilena C_2H_2 sau dioxidul de carbon CO_2, desigur și toate moleculele biatomice, au o axă proprie de ordin infinit C_∞, deoarece rotația cu orice unghi în jurul axei internucleare conduce la o configurație identică cu cea inițială.

Și, deși este un fapt evident, este important de notat că *toate* moleculele au un număr infinit de axe de rotație C_1 , deoarece rotația cu 360° în jurul *oricărei* axe care trece prin centrul de masă al moleculei este operație de simetrie. În acest fel, orice moleculă se clasifică într-un grup de simetrie. Însă oricărei axe C_1 îi corespunde numai operația identitate I, iar moleculele care nu au alte elemente de simetrie în afară de C_1 sunt numite *asimetrice*.

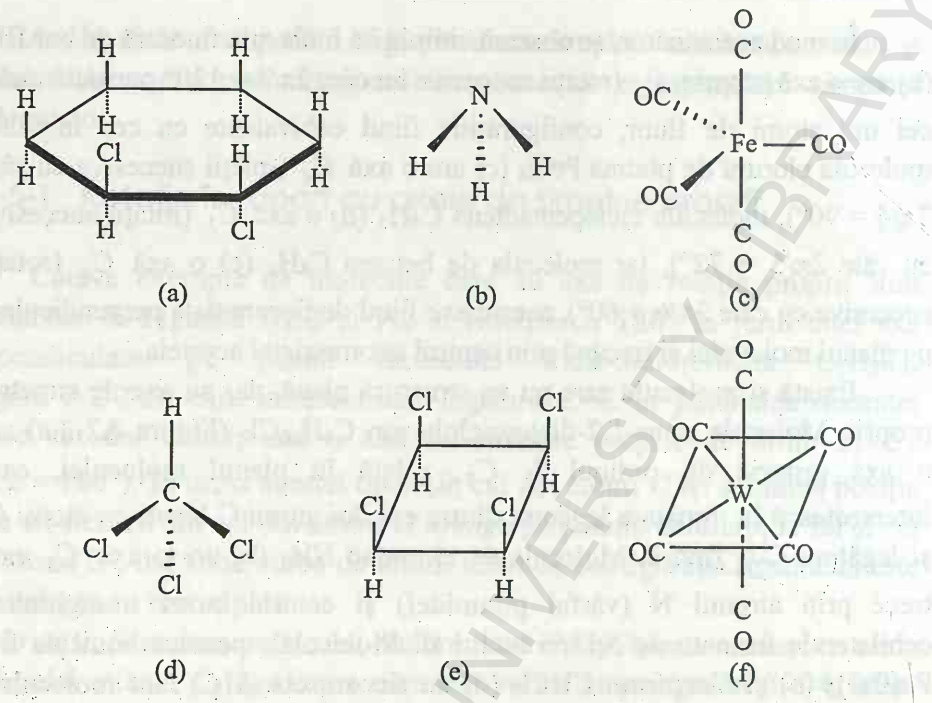


Figura A2-3 Molecule care nu au o structură plană, cu axe de simetrie proprii C_n

A2-5-2 Reflexia în raport cu planele de simetrie

Putem folosi aceleaşi exemple de mai sus pentru a identifica planele de simetrie. Dacă există un plan care împarte molecula în jumătate, astfel încât fiecare atom situat de o parte a planului, prin reflexie (sau oglindire), să coincidă cu un atom similar aflat de cealaltă parte a planului, acesta este un plan de simetrie.

Orice moleculă plană are minimum un plan de simetrie, acesta fiind chiar planul moleculei. Astfel, planul (x, y) este plan de simetrie orizontal σ_h pentru toate moleculele din Figura A2-2, fiind perpendicular pe axa z, a cărei direcţie este determinată de axa C_n de ordin cel mai înalt. Molecula BF_3 (b) are în plus şi trei plane σ_v, fiecare plan vertical incluzând axa C_3 şi câte o legătură B-F, de unde rezultă că planul bisectează unghiul dintre

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

celelalte două legături B-F. Molecula $PtCl_4$ (c) are patru plane σ_v, dintre care două conțin axa C_4 și intersectează planul moleculei după axele legăturilor Pt-Cl (direcția x, respectiv y), acestea fiind, de fapt, planele (x, z) și (y, z), iar celelalte două conțin axa C_4 și intersectează planul moleculei după axele bisectoarelor unghiurilor dintre legăturile Pt-Cl. Asemănător se observă că C_5H_5 (d) are cinci plane σ_v, iar C_6H_6 (e) are șase, trei dintre acestea trec prin atomii C opuși, iar celelalte trei trec prin mijlocul legăturilor C-C opuse.

O moleculă liniară, de exemplu, acid clorhidric HCl sau acid cianhidric HCN, are o infinitate de plane σ_v, deoarece orice plan care conține axa moleculei, care este axă de simetrie C_∞, este plan de simetrie vertical. Moleculele liniare simetrice, de exemplu H_2 sau HC≡CH, au și un plan de simetrie orizontal σ_h, perpendicular pe axa internucleară și care o intersectează la jumătate.

Să exemplificăm acum modul în care la intersecția planelor de simetrie se pot găsi noi axe de simetrie. Astfel, pentru $PtCl_4$ (Figura A2-2.c) se pot identifica patru axe C_2, aflate la intersecția planului σ_h (planul moleculei) cu cele patru plane verticale σ_v. Cele patru axe se găsesc în planul moleculei, două sunt date de direcțiile legăturilor Pt-Cl, iar două de direcțiile bisectoarelor unghiurilor dintre legături. Rotația cu 180° în jurul acestor axe schimbă numai atomii Cl între ei, configurațiile rezultante fiind echivalente cu cea inițială. Asemănător se pot identifica trei axe C_2 pentru BF_3 (b), cinci axe C_2 pentru C_5H_5 (d) și șase axe C_2 pentru C_6H_6 (e).

A2-5-3 Inversiunea în raport cu centrul de simetrie

Unele din moleculele prezentate în exemplele anterioare au și centru de simetrie. Condiția pentru existența acestui element de simetrie este ca de o parte și de alta a unui punct *i* din moleculă, la aceeași distanță față de acesta, să se afle atomi de același fel. În acest fel, inversiunea tuturor atomilor din moleculă față de punctul *i* schimbă între ei atomi identici. Dintre moleculele plane prezentate numai trans-$C_2H_2Cl_2$ (Figura A2-2.a),

$PtCl_4$ (c) şi C_6H_6 (e) au centru de simetrie. Pentru $PtCl_4$ centrul de simetrie este chiar atomul central, iar pentru C_6H_6, unde nu există un atom central, *i* se găseşte în centrul geometric al hexagonului definit de structura moleculei. Există şi molecule care nu sunt plane şi care au centru de simetrie, de exemplu $W(CO)_6$ (Figura A2-3.f), sau SF_6 (nu a fost prezentată aici, dar este cunoscută din paragraful 3-6-5) pentru care *i* este atomul central.

A2-5-4 Rotaţia-reflexia în raport cu axele de simetrie improprii

Am lăsat la sfârşit discuţia privind axele de simetrie improprii S_n, care sunt relativ mai dificil de identificat. Dintre exemplele analizate, ne putem referi pentru această aplicaţie la molecula dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$, care există în două configuraţii, configuraţia cis- şi configuraţia trans-. Ultima este prezentată în Figura A2-2.a, însă o reluăm în Figura A2-4 pentru a analiza în paralel cele două configuraţii care, având simetrie diferită, nu sunt clasificate în acelaşi grup de simetrie.

Să considerăm o axă conţinută în planul moleculei, perpendiculară pe direcţia legăturii C=C şi care o intersectează la jumătate (direcţia axei y). Aceasta este axă de simetrie proprie C_2 pentru molecula cis-dicloretilenă (Figura A2-4.a) şi axă de simetrie improprie S_2 pentru molecula trans-dicloretilenă (Figura A2-4.b). Pentru molecula cis-dicloretilenă rotaţia cu 180° în jurul acestei axe schimbă între ei atomii identici H şi respectiv Cl, ceea ce conduce la o configuraţie echivalentă cu cea iniţială (Figura A2-5.a). În schimb, pentru molecula trans-dicloretilenă, această operaţie schimbă între ei un atom H cu un atom Cl, adică atomi diferiţi, ceea ce conduce la o configuraţie diferită de cea iniţială. Dar dacă operaţia de rotaţie cu 180° în jurul axei este urmată de o reflexie faţă de planul (x, z) perpendicular pe axă, atomii H şi Cl îşi schimbă din nou locul, ceea ce înseamnă că, în final, un atom H se găseşte în poziţia în care iniţial era tot un atom H, asemănător pentru atomii Cl, adică rotaţia urmată de reflexie este operaţie de simetrie, iar axa respectivă este axă de simetrie improprie S_2 (Figura A2-5.b). De altfel, molecula trans-dicloretilenă are şi

o a doua axă de simetrie improprie S_2, după cum uşor se poate verifica (Figura A2-4.c).

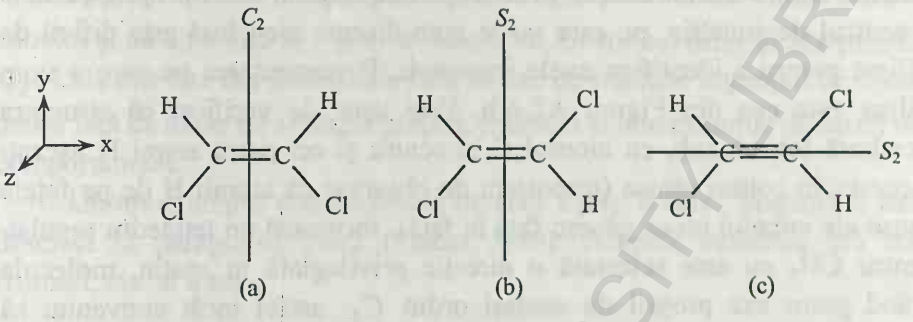


Figura A2-4 Structura moleculelor cis-dicloretilenă (a) şi trans-dicloretilenă (b, c)

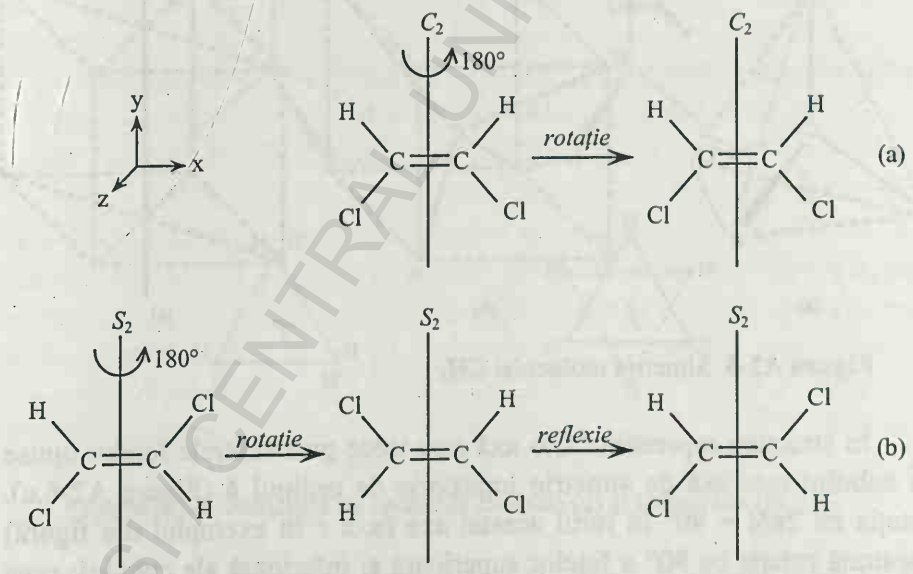


Figura A2-5 Simetria moleculelor cis-dicloretilenă (a) şi trans-dicloretilenă (b)

Un alt exemplu din această categorie este molecula de metan CH_4. Reprezentarea acestei molecule, care are o structură tetraedrică, este făcută

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cel mai adesea ca în paragraful 3-6-2. Această reprezentare, pe care am reluat-o în Figura A2-6.a, este utilă pentru a identifica elementele de simetrie simple ale moleculei, prin aceasta înțelegând axele proprii, planele şi centrul de simetrie, pe care nu le vom discuta aici, însă este dificil de utilizat pentru a identifica axele improprii. Reprezentarea pe care o vom utiliza este cea din Figura A2-6.b. Este uşor de verificat că structura încadrată într-un cub, cu atomul C în centru şi cei patru atomi H aşezaţi succesiv în colțuri opuse (important de observat că atomii H de pe fețele opuse ale cubului nu se găsesc față în față), formează un tetraedru regulat. Pentru CH_4 nu este selectată o direcție privilegiată în spațiu, molecula având patru axe proprii de acelaşi ordin C_3, astfel încât convenim să alegem un sistem ortogonal drept asociat simetriei cubice.

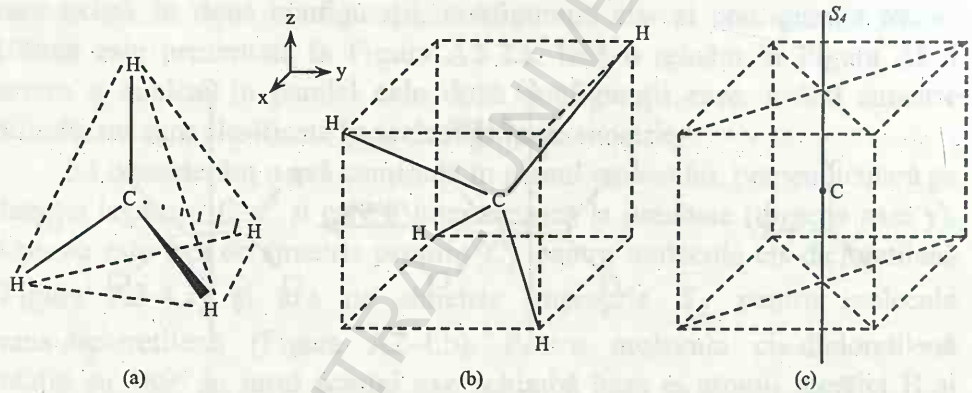


Figura A2-6 Simetria moleculei CH_4

În structura reprezentată, o axă care trece prin centrele fețelor opuse ale cubului este axă de simetrie improprie de ordinul 4 (Figura A2-6.c). Rotația cu $2\pi/4 = 90°$ în jurul acestei axe (axa z în exemplul din figură) înseamnă rotația cu 90° a fețelor superioară şi inferioară ale cubului, ceea ce duce fiecare atom H pe o poziție care inițial era liberă (colțurile neocupate ale fețelor), iar reflexia pe un plan perpendicular pe axă (planul (x, y) în figură) schimbă între ele cele două fețe ale cubului, ceea ce înseamnă că fiecare atom H ajunge pe o poziție unde inițial se găsea un

atom H. Există trei astfel de axe într-un cub, deoarece cubul are trei perechi de fețe opuse.

Rezultă că CH_4 are trei axe S_4, care trec prin atomul C din centrul cubului şi au direcțiile x, y şi z, acestea fiind, în acelaşi timp, şi axe proprii C_2. CH_4 este una din moleculele care au axe de simetrie improprii de ordin dublu față de axele de simetrie proprii, existând şi alte exemple de astfel de comportament.

Un alt exemplu este molecula de etan C_2H_6, a cărei structură a fost descrisă în paragraful 3-6-2 (Figura 3-30). Această moleculă are doi izomeri, cis- şi trans-.

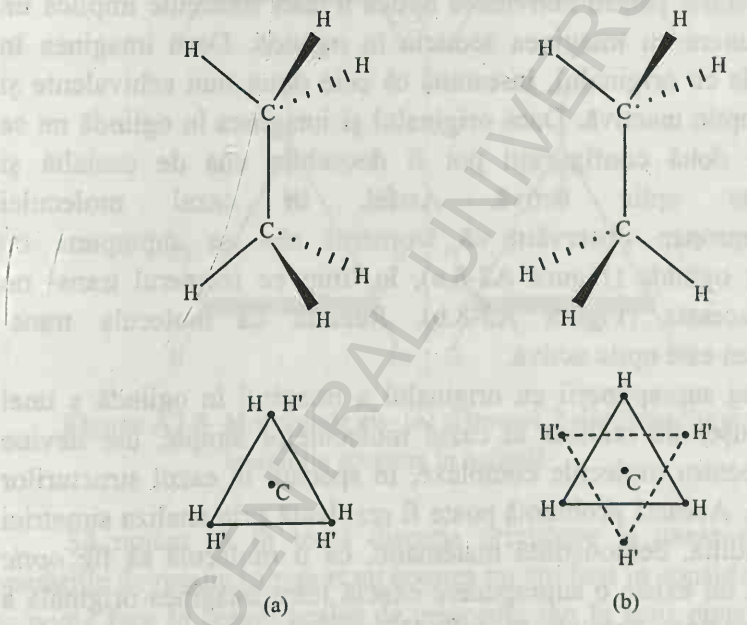


Figura A2-7 Structura moleculelor cis-etan (a) şi trans-etan (b)

În izomerul cis-etan, cei trei atomi H, legați de primul atom C, se găsesc față în față cu ceilalți trei atomi H, legați de al doilea atom C (Figura A2-7.a), în timp ce în izomerul trans-etan atomii H de pe cele două capete ale moleculei sunt decalați cu 60° (Figura A2-7.b). Reprezentarea din figură conține şi proiecția moleculei pe un plan perpendicular pe axa internucleară C-C, unde indicele ' este utilizat pentru a deosebi atomii H de

pe cele două capete ale moleculei. Axa definită de direcția legăturii C-C este axă de simetrie proprie C_3 pentru cis-etan și axă de simetrie improprie S_6 pentru trans-etan.

Axele de simetrie improprii determină activitatea optică a moleculelor. O substanță este optic activă atunci când produce rotirea planului de polarizare al unei radiații polarizate. În urma trecerii prin substanță, planul de polarizare poate fi rotit fie spre stânga (levorotație, -), fie spre dreapta (dextrorotație, +). O substanță optic activă prezintă astfel două forme, după sensul de rotire: levogiră, notată cu *l* sau (-), și dextrogiră, notată cu *d* sau (+).

Criteriul clasic pentru activitatea optică a unei molecule implică un test de suprapunere cu imaginea acesteia în oglindă. Dacă imaginea în oglindă coincide cu originalul, înseamnă că cele două sunt echivalente și molecula este optic inactivă. Dacă originalul și imaginea în oglindă nu se suprapun, cele două configurații pot fi deosebite una de cealaltă și molecula este optic activă. Astfel, în cazul moleculei 1,2-diclorociclopropan observăm că izomerul cis- se suprapune cu imaginea sa în oglindă (Figura A2-8.a), în timp ce izomerul trans- nu coincide cu aceasta (Figura A2-8.b). Rezultă că molecula trans-diclorciclopropan este optic activă.

Verificarea suprapunerii cu originalul a imaginii în oglindă a unei molecule este ușor de realizat în cazul moleculelor simple, dar devine foarte dificilă pentru molecule complexe, în special, în cazul structurilor tridimensionale. Această problemă poate fi rezolvată prin analiza simetriei moleculei. Condiția, demonstrată matematic, ca o moleculă să fie *optic activă*, adică să nu existe o suprapunere exactă între imaginea originală a moleculei și imaginea acesteia în oglindă, este *absența oricărei axe de simetrie improprii* S_n. Prezența unei axe S_n este suficientă pentru a indica faptul că molecula este optic inactivă. Acest lucru poate fi verificat ușor pentru exemplul din Figura A2-8.

Moleculele care nu au axe de simetrie improprii sunt numite *disimetrice*. Aceasta nu înseamnă însă că aceste molecule sunt asimetrice, ele putând avea axe proprii C_n. Mai exact, singurele elemente de simetrie pe care le pot avea moleculele disimetrice sunt axele C_n. Dar deși multe

dintre moleculele disimetrice au axe C_2, de exemplu, chiar trans-diclorciclopropanul (Figura A2-8.b), majoritatea compuşilor optic activi sunt disimetrici şi asimetrici, având numai axe C_1.

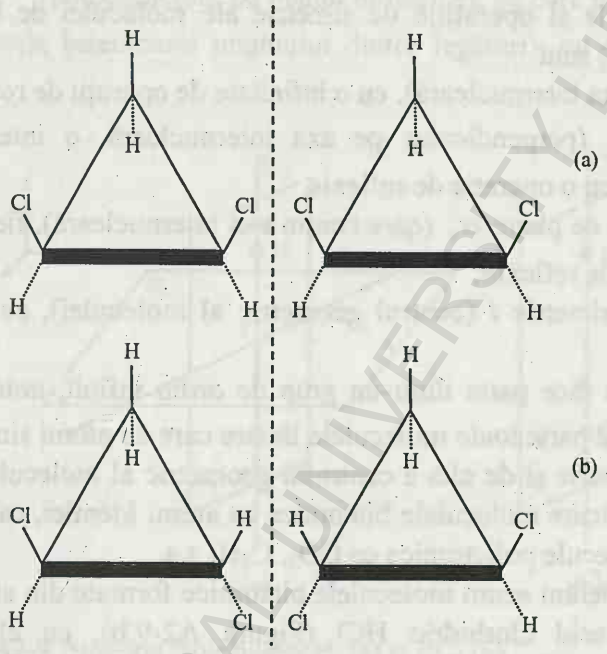


Figura A2-8 Moleculele cis- (a) şi trans-1,2-diclorociclopropan (b) şi imaginile acestora în oglindă

Să notăm că în toată discuţia privitoare la axele de simetrie şi operaţiile de rotaţie în raport cu acestea nu am luat în considerare că rotaţia se poate face în sensul acelor de ceasornic sau în sens opus. Acest aspect este important, dar nu vom insista asupra lui, această anexă propunându-şi doar prezentarea elementelor de bază privind simetria moleculelor, care să completeze noţiuni prezentate în Capitolele 3 şi 4.

Clasificarea grupurilor de simetrie din care fac parte moleculele este cel mai simplu de făcut începând cu grupurile care conţin moleculele cu simetria cea mai redusă şi încheind cu cele ale moleculelor cu simetria cea mai înaltă. Pentru această clasificare, criteriul principal îl constituie axele de rotaţie. Prezentarea fiind destul de laborioasă, nu o includem aici.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A2-5-5 Exemple de molecule din diverse grupuri de simetrie

Prezentăm acum câteva molecule cunoscute care fac parte din diferite grupuri de simetrie.

Elementele şi operaţiile de simetrie ale moleculei de hidrogen H_2 (Figura A2-9.a) sunt

- axa C_∞ (axa internucleară), cu o infinitate de operaţii de rotaţie,
- planul σ_h (perpendicular pe axa internucleară, o intersectează la jumătate), cu o operaţie de reflexie,
- o infinitate de plane σ_v (care conţin axa internucleară), fiecare cu câte o operaţie de reflexie,
- centru de simetrie i (centrul geometric al moleculei), cu operaţia de inversiune.

Molecula face parte dintr-un grup de ordin infinit, notat $C_{\infty h}$. Din acelaşi grup fac parte toate moleculele liniare care au atomi similari aşezaţi simetric de o parte şi de alta a centrului geometric al moleculei. Astfel de molecule sunt toate moleculele biatomice cu atomi identici, ca O_2, Cl_2, Cl_2 etc., dar şi molecule poliatomice ca CO_2, C_2H_2 ş.a.

Să considerăm acum moleculele biatomice formate din atomi diferiţi, de exemplu, acid clorhidric HCl (Figura A2-9.b), cu elementele şi operaţiile de simetrie

- axa C_∞ (axa internucleară), cu o infinitate de operaţii de rotaţie,
- o infinitate de plane σ_v (care conţin axa internucleară), fiecare cu câte o operaţie de reflexie.

Molecula face parte tot dintr-un grup de ordin infinit, notat $C_{\infty v}$, însă diferenţele de simetrie faţă de grupul $C_{\infty h}$ sunt foarte importante. De exemplu, moleculele din grupul $C_{\infty h}$ nu au moment electric de dipol, în timp ce moleculele din grupul $C_{\infty v}$ au întotdeauna un astfel de moment.Elementele şi operaţiile de simetrie ale moleculei de apă H_2O (Figura A2-10.a) sunt

- axa C_2 (are direcţia bisectoarei unghiului dintre legăturile O-H), cu operaţiile $\hat{C}_2^1$ (rotaţia cu 180°) şi $\hat{C}_2^2 = I$,

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- planul $\sigma_v^{(1)}$ (planul moleculei este plan de simetrie vertical, deoarece conține axa de simetrie de ordin cel mai înalt, în cazul de față singura axă de simetrie), cu o operație de reflexie,
- planul $\sigma_v^{(2)}$ (perpendicular pe planul moleculei, pe care îl intersectează după direcția bisectoarei unghiului dintre legături), cu o operație de reflexie.

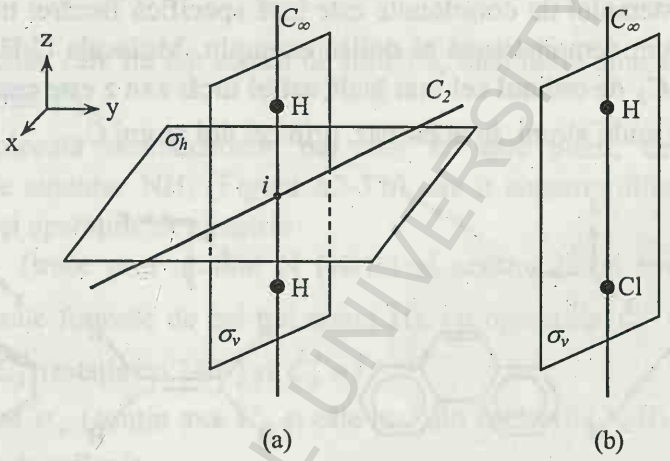


Figura A2-9 Simetria moleculelor H_2 (a) şi HCl (b)

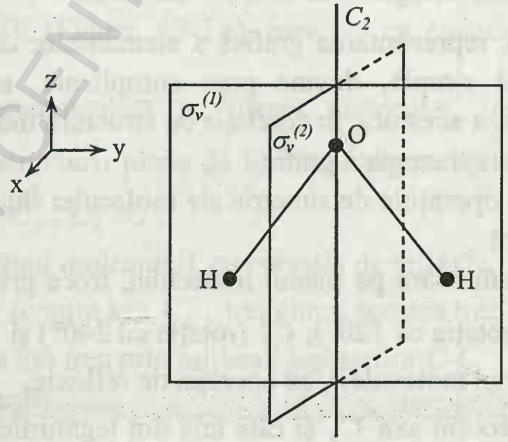


Figura A2-10 Simetria moleculei H_2O

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Molecula are patru operații de simetrie asociate elementelor de simetrie (elementul identitate se numără o singură dată), de unde rezultă că face parte dintr-un grup de ordinul 4. Acest grup este notat C_{2v}.

Ca exemple de molecule foarte diferite din punct de vedere chimic, care se clasifică în același grup, sunt molecula de apă H_2O și molecula fenantren $C_{14}H_{10}$ (grupul C_{2v}) (Figura A2-11.a). Alte exemple sunt moleculele etilenă C_2H_4 și naftalen $C_{10}H_8$ (grupul D_{2h}) (Figura A2-11.b). Alegerea sistemului de coordonate este însă specifică fiecărei molecule în parte, așa cum demonstrează al doilea exemplu. Molecula C_2H_4 are două axe proprii C_2 de ordinul cel mai înalt, astfel încât axa z este cea care trece prin cei mai mulți atomi, în acest caz, prin cei doi atomi C.

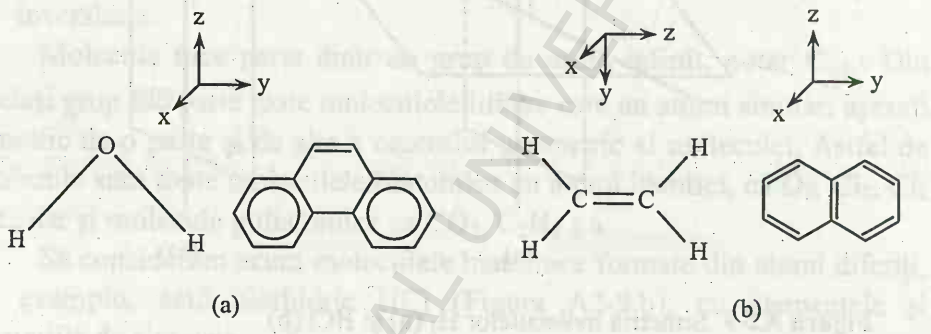


Figura A2-11 Simetria unor molecule din grupurile C_{2v} (a) și D_{2h} (b)

De multe ori, reprezentarea grafică a elementelor de simetrie, chiar pentru o moleculă simplă, devine prea complicată, astfel încât este suficientă enumerarea acestora, în corelație cu structura moleculei care însă trebuie întotdeauna reprezentată grafic.

Elementele și operațiile de simetrie ale moleculei fluorură de bor BF_3 (Figura A2-2.b) sunt

- axa C_3 (perpendiculară pe planul moleculei, trece prin atomul B), cu operațiile $\hat{C}_3^1$ (rotația cu 120°), $\hat{C}_3^2$ (rotația cu 240°) și $\hat{C}_3^3 = I$,
- planul σ_h (planul moleculei), cu operația de reflexie,
- trei plane σ_v (conțin axa C_3 și câte una din legăturile B-F), cu câte o operație de reflexie,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- trei axe C_2 (la intersecția planelor σ_v cu planul σ_h, au direcția legăturilor B-F), fiecare cu câte o operație $\hat{C}_2^1$ (rotația cu 180°) și $\hat{C}_2^2 = I$,
- axa S_3 (axa C_3 este și axă S_3 în această structură), cu operațiile $\hat{S}_3^1$ (rotația cu 120° în jurul axei + reflexie față de planul moleculei), $\hat{S}_3^2$ (rotația cu 240° în jurul axei + reflexie față de planul moleculei) și $\hat{S}_3^3 = I$.

Molecula, care nu are centru de simetrie, face parte dintr-un grup de ordin 12, notat D_{3h}.

O moleculă asemănătoare, dar care nu este plană, de exemplu molecula de amoniac NH_3 (Figura A2-3.b), are o simetrie diferită, având elementele și operațiile de simetrie

- axa C_3 (trece prin atomul N (vârful și centrul bazei triunghiulare echilaterale formate de cei trei atomi H), cu operațiile $\hat{C}_3^1$ (rotația cu 120°), $\hat{C}_3^2$ (rotația cu 240°) și $\hat{C}_3^3 = I$,
- trei plane σ_v (conțin axa C_3 și câte una din legăturile N-H), cu câte o operație de reflexie.

Molecula face parte dintr-un grup de ordin 6, notat C_{3v}, și spre deosebire de BF_3 are moment electric de dipol.

O moleculă cu o structură specială în categoria compușilor organici este benzenul C_6H_6 (Figura A2-2.e), care are ca elemente și operații de simetrie

- axa C_6 (perpendiculară pe planul moleculei, trece prin centrul geometric al structurii plane de formă hexagonală), cu operațiile $\hat{C}_6^1$, $\hat{C}_6^2$, $\hat{C}_6^3$, $\hat{C}_6^4$, $\hat{C}_6^5$, $\hat{C}_6^6 = I$,
- planul σ_h (planul moleculei), cu operația de reflexie,
- șase plane σ_v (conțin axa C_6, trei dintre acestea trec prin atomii C opuși, iar celelalte trei trec prin mijlocul legăturilor C-C opuse), cu câte o operație de reflexie,

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- şase axe C_2 (la intersecţia planelor σ_v cu planul σ_h), fiecare cu câte o operaţie $\hat{C}_2^1$ (rotaţia cu 180°) şi $\hat{C}_2^2 = I$,
- centru de inversiune i (centrul geometric al hexagonului), cu operaţia de inversiune,
- axa S_6 (axa C_6 este şi axă S_6 în această structură), cu operaţiile $\hat{S}_6^1$, $\hat{S}_6^2$, $\hat{S}_6^3$, $\hat{S}_6^4$, $\hat{S}_6^5$, $\hat{S}_6^6 = I$.

Molecula face parte dintr-un grup de ordin 24, notat D_{6h}. Figura A2-12 prezintă pentru demonstraţie o variantă de reprezentare a moleculei, cu elementele sale de simetrie, construită cu ajutorul unui program pe calculator.

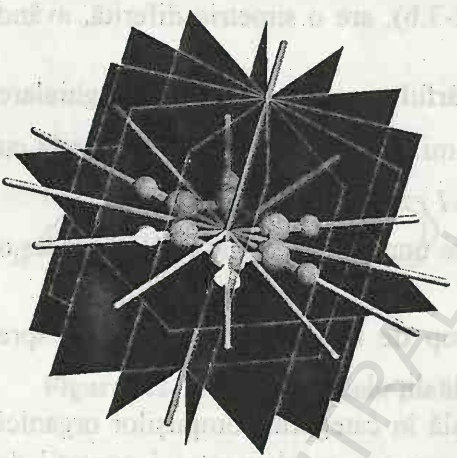


Figura A2-12 Simetria moleculei C_6H_6

Ca exerciţiu pot fi propuse în continuare şi alte molecule, cunoscute din diferite aplicaţii.

Desigur, pentru molecule complicate, identificarea tuturor elementelor asociate simetriei sistemului poate deveni dificilă, însă pentru molecule simple, acesta este un exerciţiu util, deoarece demonstrează modul în care simetria sistemelor atomice determină proprietăţi importante ale acestora. De multe ori, este suficient să fie identificate doar anumite elemente cheie pentru rezolvarea unei anumite probleme, cum ar fi direcţia axei proprii de ordin cel mai înalt, prezenţa centrului de simetrie, sau existenţa axelor improprii.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A2-6 Simetria şi momentul electric de dipol al moleculei

Momentul electric de dipol este o mărime vectorială, adică are atât mărime cât şi direcţie, şi poate fi înţeles cel mai uşor ca fiind rezultatul unei împărţiri inegale a electronilor între nucleele din moleculă. Deşi mărime vectorială, momentul de dipol al unei molecule este o mărime staţionară, nu una dinamică. Toţi parametrii staţionari ai unei molecule (mărimi de stare) trebuie să rămână nemodificaţi la efectuarea oricărei operaţii de simetrie asupra moleculei. Pentru a realiza acest lucru, momentul de dipol trebuie să fie conţinut în fiecare din elementele de simetrie ale moleculei.

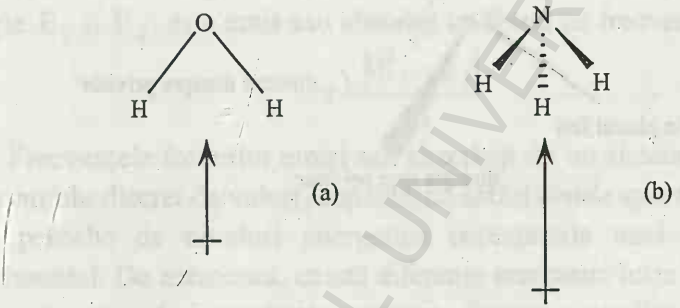


Figura A2-13 Momentul electric de dipol în moleculele H_2O (a) şi NH_3 (b)

Rezultă că moleculele care au centru de simetrie nu pot avea moment de dipol, deoarece un vector nu poate fi conţinut într-un punct. Un exemplu este C_6H_6. De asemenea, moleculele care au mai multe axe C_n $(n>1)$ de ordinul cel mai înalt nu pot avea moment de dipol deoarece un vector nu poate coincide cu două axe diferite. Putem da aici ca exemplu CH_4. Astfel doar moleculele care au o singură axă C_n $(n>1)$ (de exemplu, HCN), sau care au numai un plan σ şi nici o axă C_n $(n>1)$ (de exemplu, molecula ClOH – neliniară), precum şi cele care au o axă C_n $(n>1)$ şi plane de simetrie care conţin această axă pot avea moment de dipol. Exemple din ultima categorie sunt H_2O şi NH_3 (Figura A2-13). H_2O are o axă C_2 şi două plane σ_v care se intersectează după această axă, în timp ce NH_3 are trei plane σ_v care se intersectează după axa C_3.

În exemplele prezentate, precum şi în toate celelalte cazuri, direcţia momentului de dipol poate fi determinată exact din condiţia ca acesta să fie conţinut în toate elementele de simetrie ale moleculei. Mărimea şi orientarea (capătul + şi capătul -) nu pot fi însă determinate numai din simetria moleculei.

Notă:
Convenţia de reprezentare în spaţiu a legăturilor chimice, utilizată în Capitolul 3 şi în această anexă, este prezentată mai jos.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

A3-1 Procese de emisie şi absorbţie a radiaţiei

Explicarea spectrelor de emisie şi absorbție ale atomilor şi moleculelor se face utilizând teoria cuantică. Este binecunoscut că frecvențele liniilor spectrale sunt determinate de energiile nivelurilor energetice ale sistemelor atomice, pe care mecanica cuantică le poate calcula cu suficientă precizie. La tranziția radiativă între două niveluri de energie E_1 şi E_2, este emis sau absorbit un foton cu frecvența egală cu

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \qquad \text{(A3-1)}$$

Frecvențele fotonilor emişi sau absorbiți de un sistem atomic pot lua un ansamblu discret de valori, constituind astfel *liniile spectrale*. Totuşi, nu orice pereche de niveluri energetice corespunde unei linii observate experimental. De asemenea, există diferențe marcante între liniile spectrale în ceea ce priveşte intensitatea acestora. Pentru a explica aceste aspecte, este necesar studiul interacțiunii radiației electromagnetice cu sistemele de particule încărcate.

Sistemele atomice sau nucleare pot interacționa cu radiația electromagnetică în trei moduri, o reprezentare schematică fiind cea din Figura A3-1.

- Aceste sisteme pot efectua tranziții spontane, dintr-o stare excitată pe o stare de energie mai joasă, prin emisie de fotoni. Acest proces natural, care are loc în absența oricărui câmp extern (orice sistem, în absența unor factori externi, tinde în mod natural să ajungă în starea de energie minimă), se numeşte *emisie spontană* (Figura A3-1.a).
- Sistemele pot absorbi radiație, la tranziția de pe un nivel energetic pe un altul de energie mai înaltă, sub influența unui câmp electromagnetic aplicat din exterior. Acesta este un proces stimulat sau forțat şi se numeşte *absorbție* (Figura A3-1.b).

BCU "MIHAI EMINESCU" IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

- Sistemele pot emite radiație, la tranziția de pe un nivel energetic pe un altul de energie mai joasă, sub influența aceluiași câmp electromagnetic aplicat din exterior. Acesta este, de asemenea, un proces stimulat și se numește *emisie stimulată* (Figura A3-1.c).

Observație: Emisia stimulată își găsește o aplicație importantă în dispozitivele numite laseri.

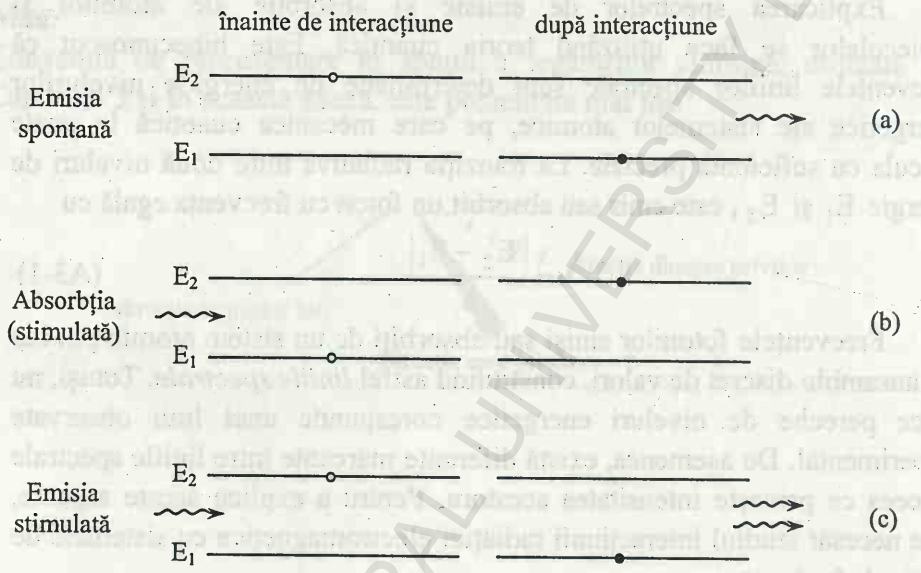


Figura A3-1 Reprezentare schematică a proceselor de emisie spontană (a), absorbție (b) și emisie stimulată (c) la tranziția între două niveluri energetice ale unui atom

O tratare exactă a acestor fenomene presupune utilizarea teoriei cuantice a câmpului electromagnetic, în care câmpul este exprimat prin cuantele sale, fotonii. Totuși, chiar și în câmpuri slabe, densitatea de fotoni este foarte mare. În aceste condiții, numărul fotonilor poate fi tratat ca o variabilă continuă, iar câmpul este descris clasic de către ecuațiile lui Maxwell. Interacțiunea câmpului cu un sistem atomic poate fi abordată atunci printr-o teorie semiclasică, în care câmpul de radiație este descris clasic, iar sistemul atomic este descris cuantic, parametrii săi fiind cuantificați.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observaţie: În continuare ne vom referi la atomi, în loc de sisteme atomice, pentru a simplifica limbajul folosit. Aceasta nu restrânge generalitatea problemei.

Deoarece, în general, într-un proces radiativ un atom emite sau absoarbe un singur foton, influenţa atomului asupra radiaţiei aplicate, care conţine un număr foarte mare de fotoni, poate fi neglijată. Desigur, nici una din aceste presupuneri nu este valabilă în cazul emisiei spontane, care se petrece în absenţa oricărui câmp aplicat din exterior, pentru a cărei tratare riguroasă este necesară dezvoltarea electrodinamicii cuantice. Vom vedea însă că mărimi care caracterizează acest proces pot fi găsite simplu, folosind un argument statistic datorat lui Einstein.

A3-2 Rate de tranziţie

O tranziţie este caracterizată de *rata de tranziţie*, care reprezintă probabilitatea ca un atom aflat pe un nivel energetic să sufere o tranziţie pe un alt nivel energetic, în unitatea de timp (adică într-o secundă). Ratele de tranziţie se exprimă în unităţi s^{-1} şi pot fi determinate relativ simplu, prin măsurarea probabilităţii de a detecta, în interval de 1 s, un foton cu frecvenţa corespunzătoare tranziţiei respective, deoarece această probabilitate este proporţională cu intensitatea liniei spectrale care însoţeşte tranziţia.

Se cunoaşte că, de exemplu, un atom se poate afla în stări staţionare, descrise de funcţii de undă care nu depind de timp, astfel încât densitatea de probabilitate este constantă în timp. Însă atunci când atomul efectuează o tranziţie între două niveluri E_1 şi E_2, funcţia sa de undă este un amestec de funcţii de undă asociate celor două stări cuantice, corespunzătoare nivelurilor energetice E_1 şi E_2, iar densitatea de probabilitate conţine termeni care oscilează periodic cu frecvenţa ν dată de relaţia (A3-1). Acest lucru este uşor de demonstrat.

Când o particulă se află într-o astfel de stare, încât măsurarea energiei sale totale conduce la un singur rezultat, valoarea proprie E, particula este descrisă prin funcţia de undă

$$\Psi(\bar{r},t)=\psi(\bar{r})e^{-iEt/\hbar} \qquad \text{(A3-2)}$$

unde $\Psi(\vec{r},t)$ este funcția de undă care depinde de coordonate şi de timp, iar $\psi(\vec{r})$ este funcția de undă care depinde numai de coordonate, desemnate prin vectorul de poziție $\vec{r}$. În acest caz, densitatea de probabilitate

$$\Psi^*\Psi=\psi^*(\vec{r})e^{+iEt/\hbar}\,\psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}=\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) \qquad \text{(A3-3)}$$

nu depinde timp.

Să considerăm o particulă aflată într-o astfel de stare, încât măsurarea energiei sale conduce la două rezultate posibile, valoarea proprie E_1 sau valoarea proprie E_2. Funcția de undă care descrie starea particulei este

$$\Psi(\vec{r},t)=C_1\psi_1(\vec{r})e^{-iE_1t/\hbar}+C_2\psi_2(\vec{r})e^{-iE_2t/\hbar} \qquad \text{(A3-4)}$$

Un exemplu de astfel de particulă este un electron dintr-un atom care efectuează o tranziție de pe un nivel energetic de energie E_1, pe alt nivel de energie E_2. În acest caz, densitatea de probabilitate este

$$\Psi^*\Psi=\left[C_1^*\psi_1^*(\vec{r})e^{+iE_1t/\hbar}+C_2^*\psi_2^*(\vec{r})e^{+iE_2t/\hbar}\right]\cdot\left[C_1\psi_1(\vec{r})e^{-iE_1t/\hbar}+C_2\psi_2(\vec{r})e^{-iE_2t/\hbar}\right] \qquad \text{(A3-5)}$$

de unde rezultă

$$\Psi^*\Psi=C_1^*C_1\psi_1^*\psi_1+C_2^*C_2\psi_2^*\psi_2+C_2^*C_1\psi_2^*\psi_1\,e^{i(E_2-E_1)t/\hbar}+C_1^*C_2\psi_1^*\psi_2\,e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar} \qquad \text{(A3-6)}$$

Se cunoaşte că o dependență temporală de forma $e^{\pm i\omega t}$ descrie o oscilație periodică, astfel în relația (A3-6) avem o funcție care oscilează în timp, frecvența de oscilație fiind determinată de diferența de energie între cele două stări

$$\omega=\frac{|E_2-E_1|}{\hbar}\Rightarrow\nu=\frac{|E_2-E_1|}{h} \qquad \text{(A3-7)}$$

Rezultă că, dacă atomul se găseşte într-un „amestec" de două stări cuantice, cum se întâmplă la tranziția între două niveluri energetice E_1 şi E_2, distribuția sa de sarcină, care este proporțională cu densitatea de probabilitate, oscilează exact cu frecvența fotonului emis sau absorbit la tranziția între cele două stări. Cea mai simplă descriere a unei distribuții de sarcină care oscilează se face prin momentul electric de dipol. În tratarea clasică, se arată că o distribuție de sarcină constantă în timp nu emite radiație electromagnetică, în timp ce *o distribuție de sarcină caracterizată*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de un moment de dipol oscilant emite radiaţie cu frecvenţa egală cu frecvenţa de oscilaţie a dipolului. De fapt, un dipol oscilant este cea mai eficientă sursă de radiaţie. Mai mult, formula clasică pentru rata de emisie a energiei de către un dipol oscilant poate fi utilizată pentru a obţine formula care descrie ratele de tranziţie atomice.

Clasic, se demonstrează că energia electromagnetică emisă prin radiaţie în unitatea de timp (puterea) de către un dipol este

$$\overline{R}=\frac{4\pi^3\nu^4}{3\varepsilon_0 c^3}p^2 \qquad \text{(A3-8)}$$

unde p este amplitudinea momentului electric de dipol şi ν frecvenţa de oscilaţie (ε_0 este permitivitatea electrică a vidului şi c viteza radiaţiei electromagnetice în vid). Deoarece energia este transportată de fotoni a căror energie este $h\nu$, *rata de emisie a fotonilor* este

$$R=\frac{\overline{R}}{h\nu}=\frac{4\pi^3\nu^3}{3\varepsilon_0 hc^3}p^2 \qquad \text{(A3-9)}$$

Aceasta reprezintă probabilitatea de emisie a unui foton în unitatea de timp şi este egală cu probabilitatea ca atomul să efectueze o tranziţie în unitatea de timp. Înseamnă că R este şi rata de tranziţie atomică.

Momentul electric de dipol al unui atom cu un singur electron este

$$\mathbf{p}=-e\mathbf{r} \qquad \text{(A3-10)}$$

unde –e este sarcina electronului, iar $\mathbf{r}$ este vectorul de poziţie faţă de nucleul presupus fix, aflat în originea sistemului de coordonate. Momentul electric de dipol este o măsură a distanţei de separaţie dintre centrul distribuţiei de sarcină electronică şi nucleu, aflat în centrul atomului.

Observaţie: Atragem atenţia că simbolurile $\mathbf{p}$ şi $\mathbf{r}$ sunt de tip „bold", notaţiile de acest tip fiind uzuale în mecanica cuantică pentru mărimile sau operatorii asociaţi unor parametri dinamici care clasic sunt vectori. Aceste notaţii sunt mai dificil de reprodus la scrierea de mână, putând fi înlocuite cu notaţii de tipul $|\vec{p}|$ şi $|\vec{r}|$, care au mai fost utilizate în alte paragrafe.

Pentru a obţine expresia amplitudinii momentului electric de dipol al atomului atunci când acesta se găseşte într-un amestec de două stări, se poate calcula valoarea medie a mărimii momentului de dipol, $\mathbf{p}$, utilizând densitatea de probabilitate cu relaţia (A3-6), în care indicele 1 se referă la

starea inițială, iar 2 la starea finală. Rezultatul care ne interesează nu depinde de valoarea constantelor C_1 și C_2 (acestea pot fi determinate folosind un alt raționament), astfel încât pentru această discuție le luăm pe ambele egale cu 1. Avem

$$\Psi^*\Psi = \psi_2^*\psi_2 + \psi_1^*\psi_1 + \psi_1^*\psi_2 e^{i(E_1-E_2)/\hbar} + \psi_2^*\psi_1 e^{-i(E_1-E_2)/\hbar} \tag{A3-11}$$

Această densitate de probabilitate nu este normată, astfel încât poate fi utilizată doar ca termen de proporționalitate în expresia momentului de dipol mediu, dar aceasta este suficient. Așadar

$$\mathbf{p} \propto \int \Psi^* (-\mathbf{er}) \Psi \, d\tau \propto \int \Psi^* \mathbf{er} \Psi \, d\tau \tag{A3-12}$$

sau

$$\mathbf{p} \propto \int \psi_2^* \mathbf{er} \psi_2 \, d\tau + \int \psi_1^* \mathbf{er} \psi_1 \, d\tau + \\ + e^{i(E_1-E_2)/\hbar} \int \psi_1^* \mathbf{er} \psi_2 \, d\tau + e^{-i(E_1-E_2)/\hbar} \int \psi_2^* \mathbf{er} \psi_1 \, d\tau \tag{A3-13}$$

Primii doi termeni din relația de mai sus nu sunt asociați cu un dipol oscilant, de fapt se poate arăta chiar că cele două integrale sunt egale cu zero ($|\psi_{1,2}|^2$ este funcție simetrică în jurul originii, $\mathbf{r}$ este antisimetrică, astfel încât $\int \mathbf{r} |\psi_{1,2}|^2 \, d\tau = 0$). În schimb, ultimii doi termeni conțin fiecare o exponențială complexă, a căror dependență de timp este caracteristică oscilațiilor cu frecvența

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{|E_2 - E_1|}{\hbar} = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \tag{A3-14}$$

Cei doi termeni descriu oscilațiile valorii medii a momentului electric de dipol, amplitudinea acestor oscilații fiind dată de integrala din oricare din termeni. Rezultă că amplitudinea momentului electric de dipol oscilant este proporțională cu

$$p_{21} = \left| \int \psi_2^* \mathbf{er} \psi_1 \, d\tau \right| \tag{A3-15}$$

care reprezintă *elementul de matrice al momentului electric de dipol* la tranziția între starea inițială 1 și starea finală 2. Să remarcăm că această mărime depinde de proprietățile atomului atât în starea inițială, prin ψ_1, cât și în cea finală, prin ψ_2^*.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Considerând în relaţia (A3-9) că **p** este proporţional cu p_{21}, obţinem rata de tranziţie

$$R \propto \frac{\nu^3 p_{21}^2}{\varepsilon_0 hc^3} \qquad \text{(A3-16)}$$

Raţionamentul folosit aici este parţial clasic. În tratarea cuantică se obţine acelaşi rezultat, cu diferenţa că este determinată exact constanta de proporţionalitate numerică

$$R = \frac{16\pi^3 \nu^3 p_{21}^2}{3\varepsilon_0 hc^3} \qquad \text{(A3-17)}$$

Aceeaşi ecuaţie poate fi dedusă în mod riguros utilizând teoria electrodinamicii cuantice, care descrie cuantificarea proprietăţilor câmpului electromagnetic. Deşi rezultatul obţinut este acelaşi, electrodinamica cuantică oferă o imagine mai completă a emisiei fotonilor de către atomi. În particular, explică modul în care atomii care emit radiaţie se află într-un „amestec" de stări. Aceasta se datorează unui fenomen de rezonanţă la interacţiunea atomului cu un câmp electromagnetic, în care oscilaţii cu frecvenţă adecvată ale câmpului induc oscilaţii, cu aceeaşi frecvenţă, ale distribuţiei de sarcină din atom şi apoi emisie de radiaţie electromagnetică având aceeaşi frecvenţă. Acest proces este reprezentat schematic în Figura A3-2.

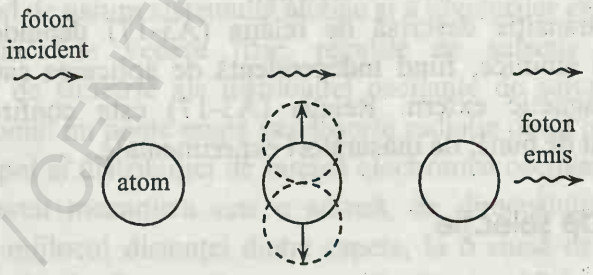


Figura A3-2 Ilustrare schematică a emisiei unui foton de către un atom

Emisia fotonilor de către un atom, sub acţiunea fotonilor unui câmp electromagnetic aplicat din exterior, se numeşte *emisie stimulată*. Atomii însă emit radiaţie şi în absenţa unui câmp aplicat, prin fenomenul numit *emisie spontană*. Electrodinamica cuantică arată că emisia spontană are loc

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deoarece în vecinătatea unui atom există întotdeauna un câmp electromagnetic, chiar dacă acesta nu este aplicat din exterior! Explicația provine din faptul că energia câmpului electromagnetic este cuantificată, depinzând, pentru orice valoare a frecvenței, de numărul fotonilor cu acea frecvență. Ca orice sistem cu energie cuantificată, câmpul electromagnetic are o energie de zero, dată de cuanta minimă de energie. Electrodinamica cuantică arată că energia de zero a câmpului electromagnetic este diferită de zero, astfel încât pentru orice valoare a frecvenței există întotdeauna oscilații ale câmpului care să inducă oscilații ale distribuției de sarcină şi să conducă la emisia spontană de radiație de către un atom. Aşadar, din punct de vedere calitativ, emisia spontană şi emisia stimulată sunt procese similare. În cazul emisiei spontane, câmpul electromagnetic din vecinătatea atomului se află în starea energetică „de zero". În cazul emisiei stimulate este aplicat un câmp suplimentar astfel încât câmpul electromagnetic din vecinătatea atomului se află într-o stare de energie mai ridicată. Cu cât sunt mai intense oscilațiile câmpului, cu atât probabilitatea ca atomul să emită stimulat este mai mare.

Din acest raționament, rezultă că rata de tranziție pentru emisia stimulată este proporțională cu intensitatea câmpului electromagnetic aplicat. Pentru câmpuri intense, aceasta devine foarte mare, iar atomul radiază foarte eficient. Acest proces are consecințe importante în aplicații practice, stând la baza funcționării laserilor.

Rata de tranziție descrisă de relația (A3-17) depinde numai de funcțiile proprii atomice, fiind independentă de aplicarea sau nu a unui câmp electromagnetic extern. Relația (A3-17) este confirmată, cu o precizie suficient de bună, de măsurători experimentale.

A3-3 Reguli de selecție

Teoria cuantică permite calculul ratelor de tranziție, utilizând funcțiile de undă ale atomilor aflați în diferite stări cuantice. Însă nu orice tranziție între două niveluri energetice este posibilă, ci numai acele tranziții pentru care rata de tranziție este diferită de zero. După cum rata de tranziție este sau nu diferită de zero, tranzițiile radiative se clasifică în două

categorii, tranziţii permise, pentru care $R \neq 0$, şi tranziţii interzise, pentru care $R = 0$.

Rata de tranziţie este sau nu diferită de zero, după cum integrala din elementul de matrice al momentului de dipol, din formula (A3-15), este sau nu diferită de zero, iar aceasta depinde de perechea de funcţii de undă ψ_1 şi ψ_2. Funcţiile de undă conţin numere cuantice, de unde rezultă aşa-numitele *reguli de selecţie*. Regulile de selecţie sunt un set de condiţii, îndeplinite de numerele cuantice din expresiile funcţiilor de undă corespunzătoare nivelurilor energetice iniţial şi final, astfel încât elementul de matrice al momentului de dipol se anulează atunci când este calculat cu perechi de funcţii de undă ale căror numere cuantice contravin acestor condiţii. Sunt permise numai acele tranziţii pentru care se respectă regulile de selecţie.

De exemplu, pentru atomul cu un singur electron sunt cunoscute regulile de selecţie pentru numărul cuantic orbital

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \text{(A3-18)}$$

şi numărul cuantic intern

$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad \text{(A3-19)}$$

Pentru atomii cu mai mulţi electroni, sunt cunoscute reguli asemănătoare, dar nu toate sistemele atomice şi toate tipurile de niveluri sunt caracterizate de aceleaşi numere cuantice, astfel încât regulile de selecţie depind de natura sistemului atomic şi a nivelurilor energetice.

Din punct de vedere fizic, regulile de selecţie se datorează proprietăţilor de simetrie ale distribuţiei oscilante de sarcină electrică a atomului. Atomul nu poate emite sau absorbi radiaţie decât dacă momentul electric de dipol al distribuţiei de sarcină electronică oscilează. O analogie clasică a acestui mecanism este o antenă, de dimensiune foarte mică, conectată, la mijlocul distanţei dintre capete, la o sursă de alimentare în curent alternativ de frecvenţă mare, ca în Figura A3-3. Dacă cei doi conectori (care fac legătura de la sursă la antenă) sunt alimentaţi în opoziţie de fază, astfel încât sarcina intră în unul din capetele antenei în acelaşi timp în care iese din celălalt capăt, antena radiază eficient. În schimb, dacă cei doi conectori sunt alimentaţi în opoziţie de fază, astfel încât sarcina intră sau iese simultan prin ambele capete, antena practic nu radiază.

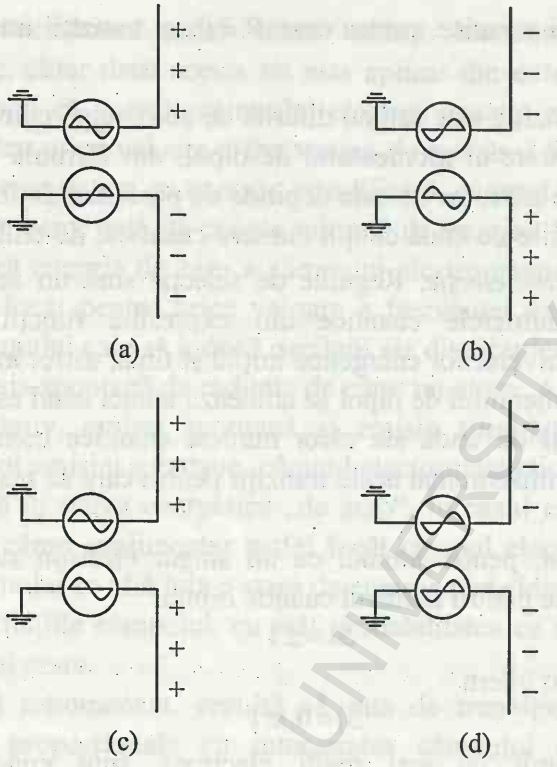


Figura A3-3 Antene alimentate în opoziție de fază (diagramele (a), (b)) și în fază (diagramele (c), (d)), cu distribuția de sarcină la un moment inițial (diagramele (a), (c)) și după o semiperioadă (diagramele (b), (d))

Matematic, regulile de selecție sunt determinate de proprietățile de simetrie ale sistemelor atomice, adică de simetria funcțiilor de undă utilizate pentru calculul elementului de matrice. Pentru un sistem atomic, care prin simetria sa se încadrează într-un anumit grup, se obțin reguli de selecție specifice. O abordare simplă a acestei probleme poate fi făcută plecând de la paritatea funcțiilor de undă.

O funcție de undă orbitală este pară dacă

$$\psi(-x,-y,-z)=\psi(x,y,z) \qquad \text{(A3-20)}$$

și impară dacă

$$\psi(-x,-y,-z)=-\psi(x,y,z) \qquad \text{(A3-21)}$$

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

Toate funcţiile de undă orbitale obţinute ca soluţii ale ecuaţiei Schrödinger independente de timp, pentru un sistem în care potenţialul are simetrie sferică $V(r)$, au paritate definită, adică sunt pare sau impare. Aceasta rezultă din condiţia ca densitatea de probabilitate $\psi^*\psi$ să aibă aceeaşi valoare în punctul de coordonate $(-x,-y,-z)$ ca în cel de coordonate (x,y,z), deoarece potenţialul are aceeaşi valoare în aceste puncte.

Se demonstrează că rata de tranziţie se anulează la tranziţia între stări descrise de funcţii de undă orbitale de aceeaşi paritate. Tranziţiile sunt permise prin *mecanismul de dipol electric* între stări descrise de funcţii de undă orbitale de parităţi diferite. În plus, în orice sistem atomic, pentru radiaţia de dipol electric, se respectă regula de conservare a spinului, fiind permise tranziţii numai între stări cu acelaşi spin (sau aceeaşi multiplicitate de spin).

Valorile ratelor de tranziţie ale tranziţiilor permise pot varia mult de la o tranziţie la alta şi de la un sistem atomic la altul. De exemplu, pentru tranziţia atomului de hidrogen din prima stare excitată pe starea fundamentală, rata de tranziţie este $R \sim 10^8\ s^{-1}$. Aceasta înseamnă că în aproximativ 10^{-8} s probabilitatea de producere a tranziţiei este egală cu 1. Spunem că *timpul de viaţă al stării excitate* τ, care este dat de relaţia

$$\tau = \frac{1}{R} \qquad \text{(A3-22)}$$

este

$$\tau = \frac{1}{R} \sim 10^{-8}\,s$$

Datorită factorului ν^3 din (A3-17), R ia valori într-un interval destul de larg, însă valoarea dată ca exemplu, $10^8\ s^{-1}$, este tipică pentru ordinul de mărime al ratelor de tranziţie atomice permise, iar nivelurile cărora le corespund astfel de valori sunt numite *niveluri radiative.*

Este important însă de reţinut că aşa-numitele tranziţii interzise nu sunt, de fapt, total interzise. Rata de tranziţie nu este niciodată egală exact cu zero, deoarece chiar dacă emisia şi absorbţia de radiaţie prin mecanismul de dipol electric este interzisă, există şi alte mecanisme prin care atomii pot emite sau absorbi radiaţie, numai că acestea sunt foarte puţin probabile, astfel încât rata de tranziţie este foarte mică.

Dacă o tranziție radiativă nu se poate realiza prin mecanism de dipol electric, există o probabilitate foarte redusă (mai mică cu un factor de ordinul 10^4) ca tranziția să aibă loc printr-un mecanism de dipol magnetic (oscilația momentului magnetic de dipol poate conduce la emisia de radiație). Tranziții radiative pot avea loc, de asemenea, cu probabilitate foarte mică (tipic redusă cu un factor de ordinul 10^6) datorită emisiei de radiație de către un moment electric de cuadrupol.

Rezultă că regulile de selecție nu interzic total tranzițiile care nu sunt în acord cu acestea, ci specifică numai că astfel de tranziții sunt foarte puțin probabile. Liniile spectrale rezultate în urma acestor tranziții nu sunt observate experimental, sau sunt observate, dar au intensități foarte mici.

Dacă un atom este excitat pe o stare de pe care nu poate reveni pe stări de energie mai joasă decât prin una din aceste tranziții foarte puțin probabile, acesta poate rămâne pe această stare un interval de timp apreciabil (de ordinul 10^{-2} s până la câteva secunde), față de timpul de viață de 10^{-8} s corespunzător unei rate de tranziție tipice de ordinul 10^8 s^{-1}. O astfel de stare excitată este o *stare metastabilă*, iar emisia întârziată a fotonilor este o formă de *fosforescență* (vezi paragraful 4-4-3). În practică, se poate pune în evidență, mai ales, fosforescența moleculelor, fosforescența atomilor fiind observată rar (metastabilii atomilor pot fi pierduți ușor în ciocniri cu pereții incintei în care se află gazul studiat).

A3-4 Spectrele moleculelor

Pentru atomii izolați (atomi cu mai mulți electroni, descriși în teoria Hartree), momentul electric de dipol este nul în orice stare staționară, ca urmare a simetriei sferice a sistemului (vezi paragraful 2-5). La trecerea dintr-o stare electronică în alta, elementul de matrice al momentului de dipol p_{21} poate fi sau nu diferit de zero.

Spre deosebire de atom, molecula poate avea un moment de dipol diferit de zero în stările staționare, dacă simetria acesteia nu este prea înaltă. Pentru tranzițiile electronice din moleculă, existența momentului electric de dipol în stările staționare nu este esențială. Ca și în cazul atomilor, probabilitatea unei tranziții electronice este determinată de elementul de matrice al momentului de dipol, acesta putând fi considerat ca

un moment de dipol al tranziției. Acesta poate fi diferit de zero, indiferent dacă molecula are sau nu moment electric de dipol în stările staționare. Mărimea momentului de dipol al tranziției depinde de mișcarea electronilor în ipoteza unor nuclee fixe, iar mișcarea de oscilație și cea de rotație nu exercită o influență importantă asupra acesteia.

Situația este diferită în cazul tranzițiilor de oscilație și rotație, pentru care existența unui moment de dipol $\mathbf{p}$ în starea electronică dată diferit de zero este esențială, deoarece starea electronică nu se modifică la efectuarea tranzițiilor de oscilație și/sau rotație. Dacă momentul electric de dipol al moleculei, în acea stare electronică, drept urmare a simetriei moleculei, este nul, atunci în cazul unor oscilații care nu perturbă simetria moleculei, acesta rămâne nul și tranzițiile corespunzătoare nu se pot realiza.

De exemplu, oscilația unei molecule biatomice, formate din atomi identici, cum sunt H_2, O_2, N_2 etc., care au centru de simetrie și moment electric de dipol nul, conservă centrul de simetrie și nu modifică momentul de dipol (vezi Figura 4-7). Astfel de molecule nu au spectru IR, în absorbție sau emisie, datorat tranzițiilor de oscilație. În cazul oscilațiilor care perturbă simetria moleculei, momentul electric de dipol poate deveni diferit de zero, iar atunci tranzițiile de oscilație devin posibile. De exemplu, molecula CO_2, pentru care, în afară de oscilațiile care nu perturbă simetria moleculei (vezi Figura 4-15, oscilații de valență simetrice), sunt posibile și oscilații care perturbă simetria, care conduc la un moment de dipol diferit de zero. Astfel, molecula CO_2 are spectru IR.

În general, moleculele biatomice cu $\mathbf{p}=0$ nu au spectre de oscilație, în timp ce moleculele poliatomice cu $\mathbf{p}=0$ au astfel de spectre, ca urmare a posibilității de realizare a unor oscilații care perturbă simetria moleculei. În cazul rotației moleculelor, al căror moment de dipol este nul, acesta nu variază și rămâne nul. De aceea, toate moleculele cu $\mathbf{p}=0$ nu au spectre de rotație pură.

Pentru toate tranzițiile între niveluri energetice ale moleculelor sunt valabile reguli de selecție pentru numerele cuantice, o parte dintre acestea fiind descrise în Capitolul 4.

A3-5 Coeficienţii Einstein

Am văzut în Anexa 1 că numărul relativ de particule aflate pe o stare cuantică, în raport cu altă stare cuantică, într-un sistem în echilibru termic la temperatura T, este dat, în anumite condiţii, de factorul Boltzmann (A1-10). Acest rezultat este utilizat într-o analiză privind procesele de emisie şi absorbţie a radiaţiei de către un sistem atomic, făcută prima dată de Einstein, în 1917, care demonstrează că cele trei procese radiative prezentate în paragraful A3-1 sunt legate cantitativ. Această analiză stă la baza explicării funcţionării unui dispozitiv de importanţă majoră în aplicaţiile fizicii, şi anume laserul. LASER este acronimul pentru *L*ight *A*mplification by *S*timulated *E*mission of *R*adiation, iar MASER este sistemul corespunzător laserului care operează în domeniul microunde al spectrului radiaţiei electromagnetice.

Să considerăm un sistem de atomi identici, care interacţionează slab, aflaţi în echilibru termic la temperatura T. Să presupunem că sistemul interacţionează cu o radiaţie electromagnetică, cu care se află în echilibru termic la aceeaşi temperatură T. În acest caz, distribuţia spectrală a radiaţiei electromagnetice, în funcţie de frecvenţă şi temperatură, este dată de relaţia care descrie radiaţia corpului negru. Legea lui Planck pentru densitatea energetică spectrală a radiaţiei de echilibru (radiaţia corpului negru) este

$$\rho(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/KT}-1} \qquad \text{(A3-23)}$$

Pentru simplitate să presupunem că fiecare atom are numai două niveluri energetice, E_1 şi E_2. Aceasta este echivalent cu a considera că numai cele două niveluri de cea mai joasă energie sunt populate în mod semnificativ, ceea ce este adevărat în majoritatea cazurilor. În Figura A3-4 sunt reprezentate nivelurile E_1 şi E_2, împreună cu cele trei tranziţii posibile datorate emisiei şi absorbţiei de radiaţie de către atomii aflaţi în stările 1 şi 2.

Atomii emit şi absorb fotoni cu energia

$$h\nu = E_2 - E_1 \qquad \text{(A3-24)}$$

BCU ASE / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

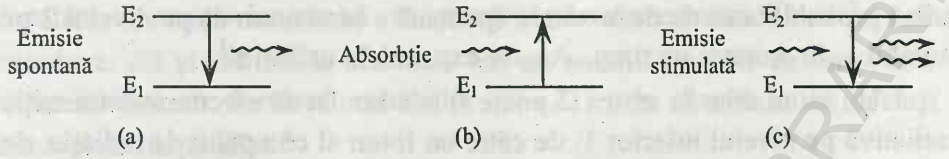


Figura A3-4 Diagrama tranziţiilor între două stări energetice ale unui sistem de atomi identici, care conduc la emisie spontană (a), absorbţie (b) şi emisie stimulată (c)

Numărul relativ de atomi din unitatea de volum este dat de factorul Boltzmann (A1-10), care într-o formă mai completă rezultă din expresia funcţiei de distribuţie Botzmann

$$n(E) \propto A(T) g(E) e^{-E/KT} \qquad \text{(A3-25)}$$

în care $n(E)$ este numărul de atomi din unitatea de volum aflaţi pe nivelul de energie E, $A(T)$ este un factor care depinde de temperatură, acelaşi pentru toate nivelurile, iar $g(E)$ este ponderea statistică sau gradul de degenerare al nivelului cu energia E. Factorul Boltzmann, care descrie raportul dintre numărul de atomi din unitatea de volum aflaţi pe nivelul de energie E_1 şi, respectiv, E_2, devine

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{(E_2 - E_1)/KT} = \frac{g_1}{g_2} e^{h\nu/KT} \qquad \text{(A3-26)}$$

Un atom aflat în starea 2 se poate dezexcita spontan, trecând pe starea 1, cu emisia unui foton de energie $h\nu$. Numărul de dezexcitări spontane în unitatea de timp este proporţional cu numărul de atomi n_2 aflaţi în starea 2, astfel încât putem scrie

$$n_{21}^{sp} = \frac{\text{număr dezexcitări spontane}(2 \to 1)}{\text{timp}} = A_{21} n_2 \qquad \text{(A3-27)}$$

n_{21}^{sp} reprezintă, în acelaşi timp, şi numărul de fotoni emişi spontan în unitatea de timp, la dezexcitarea atomilor de pe nivelul 2 pe nivelul 1.

Constanta A_{21} este numită *coeficientul Einstein de emisie spontană.* Se observă că A_{21} reprezintă chiar rata de tranziţie

$$R_{2 \to 1}^{sp} = A_{21} \qquad \text{(A3-28)}$$

adică probabilitatea de dezexcitare spontană a unui atom de pe nivelul 2 pe nivelul 1, în unitatea de timp. A_{21} se exprimă în unități s^{-1}.

Un atom aflat în starea 2 poate fi şi stimulat să efectueze o tranziție radiativă pe nivelul inferior 1, de către un foton al câmpului de radiație, de energie $h\nu$. Numărul de dezexcitări stimulate în unitatea de timp este proporțional, pe de o parte, cu numărul de atomi n_2 care pot fi stimulați să emită radiație, iar pe de altă parte, cu numărul de fotoni, fiecare având energia $h\nu$, din unitatea de volum a câmpului de radiație. Deoarece densitatea de fotoni este, la rândul ei, proporțională cu densitatea energetică spectrală $\rho(\nu)$, putem scrie

$$n_{21}^{st} = \frac{\text{număr dezexcitări stimulate}(2 \to 1)}{\text{timp}} = B_{21} n_2 \rho(\nu) \qquad \text{(A3-29)}$$

unde n_{21}^{st} reprezintă, în acelaşi timp, numărul de fotoni emişi stimulat în unitatea de timp, la dezexcitarea atomilor de pe nivelul 2 pe nivelul 1.

B_{21} este numit *coeficientul Einstein de emisie stimulată* corespunzător frecvenței ν. Din (A3-29) rezultă că B_{21} nu mai reprezintă rata de tranziție, aceasta fiind egală cu

$$R_{2\to 1}^{st} = B_{21}\rho(\nu) \qquad \text{(A3-30)}$$

Printr-un raționament asemănător, numărul de procese de absorbție în unitatea de timp, care produc tranziții ale atomilor din starea 1 în starea 2, este proporțional cu numărul n_1 de atomi care pot fi stimulați să absoarbă fotoni de energie $h\nu$ şi cu densitatea energetică spectrală a câmpului electromagnetic

$$n_{12}^{abs} = \frac{\text{număr absorbții}(1 \to 2)}{\text{timp}} = B_{12} n_1 \rho(\nu) \qquad \text{(A3-31)}$$

unde n_{12}^{abs} reprezintă şi numărul de fotoni absorbiți în unitatea de timp, la excitarea atomilor de pe nivelul 1 pe nivelul 2.

Coeficientul de proporționalitate B_{12} este numit *coeficientul Einstein de absorbție* corespunzător frecvenței ν. Rata de tranziție este dată de

$$R_{1\to 2}^{abs} = B_{12}\rho(\nu) \qquad \text{(A3-32)}$$

Deoarece sistemul de atomi se găseşte în echilibru termic, numărul de atomi de pe fiecare din cele două stări ale sistemului, n_1 şi n_2, rămâne

constant. Aceasta înseamnă că numărul de dezexcitări $(2\to1)$, atât spontane, cât şi stimulate, efectuate într-un anumit interval de timp, este exact acelaşi cu numărul excitărilor $(1\to2)$, prin absorbţie, în acelaşi interval de timp, adică

$$\frac{\text{număr dezexcitări}(2\to1)}{\text{timp}}=\frac{\text{număr excitări}(1\to2)}{\text{timp}} \qquad \text{(A3-33)}$$

sau

$$n_{21}^{sp}+n_{21}^{st}=n_{12}^{abs} \qquad \text{(A3-34)}$$

de unde

$$A_{21}n_2+B_{21}n_2\rho(\nu)=B_{12}n_1\rho(\nu) \qquad \text{(A3-35)}$$

Înlocuind convenabil relaţiile (A3-23) şi (A3-26) în (A3-35), se obţin următoarele relaţii

$$\frac{g_1B_{12}}{g_2B_{21}}=1 \qquad \text{(A3-36)}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \qquad \text{(A3-37)}$$

Relaţiile (A3-36) şi (A3-37) au fost găsite prima dată de Einstein, motiv pentru care cei trei coeficienţi A şi B sunt cunoscuţi drept coeficienţii Einstein. Relaţiile nu oferă direct valorile coeficienţilor Einstein, ci doar raporturile dintre aceştia. Dar cum coeficientul de emisie spontană A_{21} poate fi calculat prin metodele mecanicii cuantice, conform descrierii din paragraful A3-2, ceilalţi doi coeficienţi pot fi obţinuţi apoi din aceste relaţii.

Cu notaţiile din acest paragraf, să facem o completare privind paragraful A3-2, în care spuneam că relaţia (A3-17) este confirmată, cu o precizie suficient de bună, de măsurători experimentale, mai exact măsurători ale intensităţilor liniilor spectrale. *Intensitatea unei linii spectrale* reprezintă puterea radiaţiei emise sau absorbite în unitatea de volum la tranziţia între două niveluri energetice, de unde rezultă că este proporţională cu numărul fotonilor emişi sau absorbiţi în unitatea de volum, înmulţit cu energia unui foton. Dacă luăm ca exemplu linia rezultată prin emisia spontană la tranziţia $2\to1$, intensitatea acesteia este

$$I_{2\to1}\propto n_{21}^{sp}\,h\nu \qquad \text{(A3-38)}$$

de unde rezultă că intensitatea este proporțională cu populația nivelului de pe care se face tranziția și cu probabilitatea de tranziție spontană

$$I_{2\to 1} \propto A_{21} n_2 h\nu \qquad \text{(A3-39)}$$

Măsurători absolute ale intensităților liniilor spectrale sunt dificil de realizat, fiind utilizate frecvent intensitățile relative. Intensitatea relativă a două linii emise la tranzițiile $i \to k$ și $j \to l$ ale unui sistem atomic este

$$\frac{I_{i\to k}}{I_{j\to l}} = \frac{A_{ik} n_i h\nu_{ik}}{A_{jl} n_j h\nu_{jl}} \qquad \text{(A3-40)}$$

Relațiile (A3-36) și (A3-37) prezintă un interes fizic deosebit. Pe de o parte, în cazul nivelurilor nedegenerate, pentru care $g_1 = g_2 = 1$, din (A3-36) rezultă că

$$B_{12} = B_{21} \qquad \text{(A3-41)}$$

adică probabilitatea de absorbție este egală cu probabilitatea de emisie stimulată. Oricum, indiferent de natura nivelurilor, cei doi coeficienți au valori comparabile.

Pe de altă parte, din (A3-37) rezultă că raportul dintre coeficientul de emisie spontană și cel de emisie stimulată variază proporțional cu ν^3. Aceasta înseamnă, de exemplu, că pentru diferențe de energie între cele două stări din ce în ce mai mari, emisia spontană devine din ce în ce mai probabilă în raport cu emisia stimulată. Ecuația (A3-17) arată că factorul ν^3 este prezent în raportul (A3-37) deoarece A_{21} este proporțional cu ν^3 (vezi (A3-28)).

Este ușor de arătat că raportul dintre probabilitatea A_{21} de emisie spontană și probabilitatea $B_{21}\rho(\nu)$ de emisie stimulată este

$$\frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} = e^{h\nu/KT} - 1 \qquad \text{(A3-42)}$$

ceea ce arată că pentru atomi în echilibru termic cu radiația, în cazul când $h\nu >> KT$, emisia spontană este mult mai probabilă (ordine de mărime diferență) față de emisia stimulată. Cum această condiție este valabilă în cazul tranzițiilor electronice atât pentru atomi, cât și pentru molecule, emisia stimulată poate fi neglijată în aceste tranziții. Cu toate acestea, emisia stimulată este semnificativă în cazul în care $h\nu \cong KT$ și poate deveni procesul dominant dacă $h\nu << KT$. Ultima condiție se aplică, în

condiţii normale de temperatură (temperatura camerei), tranziţiilor atomice din domeniul microunde al spectrului electromagnetic, unde ν este relativ mic.

Elementele descrise mai sus permit înţelegerea funcţionării laserilor şi maserilor. În general, raportul dintre rata de emisie şi rata de absorbţie poate fi scris ca $n_2 R_{2\to 1} / n_1 R_{1\to 2}$, sau

$$\frac{\text{rata de emisie}}{\text{rata de absorbţie}} = \frac{A_{21} n_2 + B_{21} n_2 \rho(\nu)}{B_{12} n_1 \rho(\nu)} = \left[1 + \frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)}\right]\frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(A3-43)}$$

Pentru niveluri energetice pentru care $E_2 - E_1 << KT$, sau $h\nu << KT$, relaţia (A3-42) arată că al doilea termen din paranteză este $<<1$ şi se poate neglija, astfel încât

$$\frac{\text{rata de emisie}}{\text{rata de absorbţie}} \cong \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(A3-44)}$$

Acest rezultat este general, în sensul că nu depinde de echilibrul termic al sistemului. În cazul unui sistem în echilibru termic, pentru care se aplică factorul Boltzmann, este de aşteptat ca $n_2 < n_1$. Însă în condiţii de neechilibru este permisă, în principiu, orice valoare a raportului (A3-42). Dacă poate fi găsită o modalitate de a inversa modul normal de populare al stărilor, astfel încât să se obţină $n_2 > n_1$, atunci rata de emisie ar depăşi rata de absorbţie. Aceasta înseamnă că radiaţia aplicată cu frecvenţa $\nu = (E_2 - E_1)/h$ este *amplificată* în intensitate în urma interacţiunii cu atomii, astfel încât intensitatea radiaţiei emergente depăşeşte intensitatea radiaţiei incidente. Desigur, un astfel de proces reduce populaţia nivelului superior până la restabilirea echilibrului. Pentru a putea susţine procesul, trebuie utilizate metode de menţinere a *inversiunii de populaţie* între cele două stări. Dispozitivele care realizează aceasta sunt numite laseri sau maseri, după domeniul spectrului electromagnetic în care operează.

În momentul de faţă, există o largă varietate de laseri, laseri cu mediu activ gazos, cu lichid sau solid, care acoperă diverse regiuni ale spectrului electromagnetic, cu aplicaţii în radioastronomie, spectroscopie în microunde, fotografie, holografie, biofizică, stocare de informaţii, telemetrie, magnetometrie, comunicaţii etc.

A3-6 Spectrul radiaţiei electromagnetice. Clasificare şi unităţi

Radiaţia electromagnetică este caracterizată prin două proprietăţi, amplitudine şi periodicitate. Cea de a doua proprietate poate fi exprimată prin trei mărimi, lungime de undă λ, număr de undă $\tilde{\nu}$ şi frecvenţă ν, legate între ele prin relaţiile

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{(A3-45)}$$

unde c este viteza luminii în vid.

Aceste mărimi pot fi exprimate şi în energie a fotonilor (cuantele radiaţiei), plecând de la

$$E = h\nu \qquad \text{(A3-46)}$$

Intervalul spectral cel mai important în spectroscopie este cuprins între $10^2 - 10^{10}$ Å. Fiind vorba de un interval larg, în practică sunt utilizate mai multe unităţi de măsură pentru a descrie diferitele regiuni spectrale, în special, pentru lungimea de undă a radiaţiei λ. De exemplu în spectroscopia de absorbţie λ este exprimată în regiunea IR (infraroşu) în micrometri (μm), iar în regiunea UV (ultraviolet) în nanometri (nm) sau Angström (Å).

Numărul de undă $\tilde{\nu}$ este exprimat, în general, în cm^{-1}, frecvenţa este exprimată, de obicei, în unităţi SI, Hertz (Hz) sau s^{-1}, iar energia fotonilor este exprimată în unităţi adecvate în fizica cuantică, adică eV. Constantele necesare pentru conversia unităţilor de măsură sunt prezentate în Anexa 5.

Schema din Figura A3-5 prezintă o clasificare a regiunilor spectrale, după ordinele de mărime ale celor patru mărimi de mai sus. Este important de reţinut că regiunile spectrale nu sunt delimitate exact, în unele clasificări apar uneori diferenţe de o unitate în ordinele de mărime, însă schema prezentată oferă o imagine de ansamblu utilă, cu un algoritm simplu în care diferenţele între regiunile spectrale sunt de două ordine de mărime.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

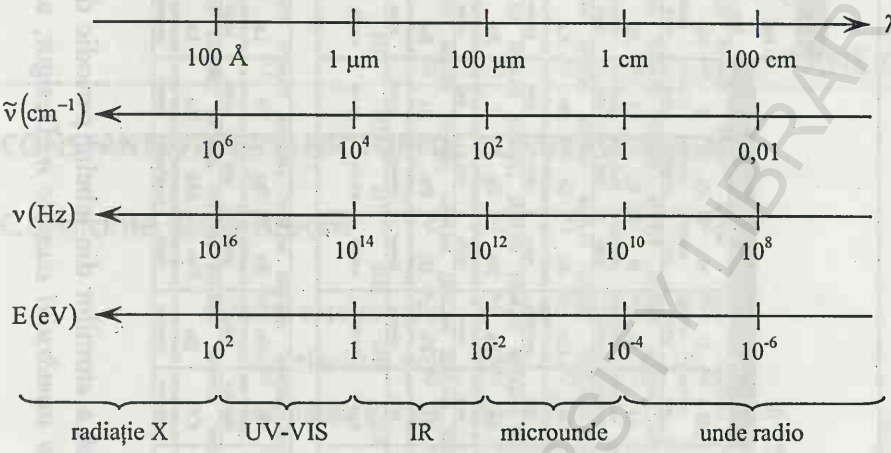


Figura A3-5 Clasificarea regiunilor spectrului electromagnetic

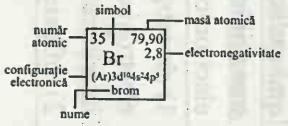
Tabelul A3-1 prezintă tehnicile spectroscopice corespunzătoare diferitelor regiuni spectrale, precum şi procesele, din sistemele atomice, cărora le sunt asociate.

Tabel A3-1 Regiunile spectrului electromagnetic şi tehnicile spectroscopice corespunzătoare

Radiaţia (E = hν)	Efectele asupra atomilor şi moleculelor	Tehnica ce se bazează pe aceste efecte
unde radio	tranziţii între niveluri energetice nucleare	spectroscopia RMN
microunde	tranziţii între niveluri energetice moleculare de rotaţie	spectroscopia de rotaţie
IR	tranziţii între niveluri energetice moleculare de oscilaţie	spectroscopia IR şi Raman
UV-VIS	tranziţii între niveluri energetice electronice	spectroscopia UV-VIS
radiaţia X	1) absorbţie cu scoatere de electroni de pe păturile interioare 2) reflexie	spectroscopia fotoelectronilor de radiaţie X (XPS, EXAFS, XANES) difracţia radiaţiei X

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

	I_a												II_a	III_a	IV_a	V_a	VI_a	VII_a	0
1	1 1,01 H 2,2 $1s^1$ hidrogen																		2 4,00 He $1s^2$ heliu
2	3 6,94 Li 1,0 $1s^22s^1$ litiu	4 9,01 Be 1,5 $1s^22s^2$ beriliu												5 10,81 B 2,0 $1s^22s^22p^1$ bor	6 12,01 C 2,5 $1s^22s^22p^2$ carbon	7 14,01 N 3,0 $1s^22s^22p^3$ azot	8 15,99 O 3,5 $1s^22s^22p^4$ oxigen	9 18,99 F 4,0 $1s^22s^22p^5$ fluor	10 20,18 Ne $1s^22s^22p^6$ neon
3	11 22,99 Na 0,9 $(Ne)3s^1$ sodiu	12 24,30 Mg 1,2 $(Ne)3s^2$ magneziu	III_b	IV_b	V_b	VI_b	VII_b	VIII_b			I_b	II_b		13 26,98 Al 1,5 $(Ne)3s^23p^1$ aluminiu	14 28,08 Si 1,8 $(Ne)3s^23p^2$ siliciu	15 30,97 P 2,1 $(Ne)3s^23p^3$ fosfor	16 32,06 S 2,5 $(Ne)3s^23p^4$ sulf	17 35,45 Cl 3,0 $(Ne)3s^23p^5$ clor	18 39,95 Ar $(Ne)3s^23p^6$ argon
4	19 39,10 K 0,8 $(Ar)4s^1$ potasiu	20 40,08 Ca 1,0 $(Ar)4s^2$ calciu	21 44,95 Sc 1,3 $(Ar)3d^14s^2$ scandiu	22 47,88 Ti 1,5 $(Ar)3d^24s^2$ titan	23 50,94 V 1,6 $(Ar)3d^34s^2$ vanadiu	24 51,99 Cr 1,6 $(Ar)3d^54s^1$ crom	25 54,94 Mn 1,5 $(Ar)3d^54s^2$ mangan	26 55,85 Fe 1,8 $(Ar)3d^64s^2$ fier	27 58,93 Co 1,8 $(Ar)3d^74s^2$ cobalt	28 58,69 Ni 1,8 $(Ar)3d^84s^2$ nichel	29 63,55 Cu 1,9 $(Ar)3d^{10}4s^1$ cupru	30 65,38 Zn 1,6 $(Ar)3d^{10}4s^2$ zinc	31 69,72 Ga 1,6 $(Ar)3d^{10}4s^24p^1$ galiu	32 72,59 Ge 1,8 $(Ar)3d^{10}4s^24p^2$ germaniu	33 74,92 As 2,0 $(Ar)3d^{10}4s^24p^3$ arsen	34 78,96 Se 2,4 $(Ar)3d^{10}4s^24p^4$ seleniu	35 79,90 Br 2,8 $(Ar)3d^{10}4s^24p^5$ brom	36 83,80 Kr $(Ar)3d^{10}4s^24p^6$ kripton
5	37 85,47 Rb 0,8 $(Kr)5s^1$ rubidiu	38 87,62 Sr 1,0 $(Kr)5s^2$ stronțiu	39 88,90 Y 1,3 $(Kr)4d^15s^2$ ytriu	40 91,22 Zr 1,4 $(Kr)4d^25s^2$ zirconiu	41 92,91 Nb 1,6 $(Kr)4d^45s^1$ niobiu	42 95,94 Mo 1,9 $(Kr)4d^55s^1$ molibden	43 (98) Tc 1,9 $(Kr)4d^55s^2$ tehnețiu	44 101,07 Ru 2,2 $(Kr)4d^75s^1$ ruteniu	45 102,90 Rh 2,2 $(Kr)4d^85s^1$ rodiu	46 106,42 Pd 2,2 $(Kr)4d^{10}5s^0$ paladiu	47 107,87 Ag 1,9 $(Kr)4d^{10}5s^1$ argint	48 112,41 Cd 1,7 $(Kr)4d^{10}5s^2$ cadmiu	49 114,82 In 1,7 $(Kr)4d^{10}5s^25p^1$ indiu	50 118,69 Sn 1,8 $(Kr)4d^{10}5s^25p^2$ staniu	51 121,75 Sb 1,9 $(Kr)4d^{10}5s^25p^3$ stibiu	52 127,60 Te 2,1 $(Kr)4d^{10}5s^25p^4$ telur	53 126,90 I 2,5 $(Kr)4d^{10}5s^25p^5$ iod	54 131,29 Xe $(Kr)4d^{10}5s^25p^6$ xenon
6	55 132,90 Cs 0,7 $(Xe)6s^1$ cesiu	56 137,33 Ba 0,9 $(Xe)6s^2$ bariu	57 138,90 La 1,1 $(Xe)5d^16s^2$ lantan	72 178,49 Hf 1,3 $(Xe)4f^{14}5d^26s^2$ hafniu	73 180,95 Ta 1,5 $(Xe)4f^{14}5d^36s^2$ tantal	74 183,85 W 1,7 $(Xe)4f^{14}5d^46s^2$ wolfram	75 186,21 Re 1,9 $(Xe)4f^{14}5d^56s^2$ reniu	76 190,20 Os 2,2 $(Xe)4f^{14}5d^66s^2$ osmiu	77 192,22 Ir 2,2 $(Xe)4f^{14}5d^76s^2$ iridiu	78 195,08 Pt 2,2 $(Xe)4f^{14}5d^96s^1$ platină	79 196,97 Au 2,4 $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^1$ aur	80 200,59 Hg 1,9 $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2$ mercur	81 204,38 Tl 1,8 $Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ taliu	82 207,20 Pb 1,8 $Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ plumb	83 208,98 Bi 1,9 $Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ bismut	84 (209) Po 2,2 $Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$ poloniu	85 (210) At 2,2 $Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$ astatin	86 (222) Rn $Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$ radon
7	87 (223) Fr 0,7 (Rn)$7s^1$ franciu	88 226,02 Ra 0,9 (Rn)$7s^2$ radiu	89 227,03 Ac 1,1 (Rn)$6d^17s^2$ actiniu	104 (261) **** (Rn)$5f^{14}6d^27s^2$	105 (262) **** (Rn)$5f^{14}6d^37s^2$	106 (263) **** (Rn)$5f^{14}6d^47s^2$	107 (264) **** (Rn)$5f^{14}6d^57s^2$	108 **** (Rn)$5f^{14}6d^67s^2$	109 ****	110 ****	111 ****	112 ****	113 ****	114 ****	115 ****	116 ****	117 ****	118 ****



lantanide	6	58 140,11 Ce 1,1 (Xe)$4f^15d^16s^2$ ceriu	59 140,91 Pr 1,1 (Xe)$4f^35d^06s^2$ praseodim	60 144,24 Nd 1,2 (Xe)$4f^45d^06s^2$ neodim	61 (145) Pm (Xe)$4f^55d^06s^2$ promețiu	62 150,36 Sm 1,2 (Xe)$4f^65d^06s^2$ samariu	63 151,96 Eu 1,2 (Xe)$4f^75d^06s^2$ europiu	64 157,25 Gd 1,2 (Xe)$4f^75d^16s^2$ gadoliniu	65 158,92 Tb 1,2 (Xe)$4f^95d^06s^2$ terbiu	66 162,50 Dy 1,2 (Xe)$4f^{10}5d^06s^2$ disprosiu	67 164,93 Ho 1,2 (Xe)$4f^{11}5d^06s^2$ holmiu	68 167,26 Er 1,2 (Xe)$4f^{12}5d^06s^2$ erbiu	69 168,93 Tm 1,1 (Xe)$4f^{13}5d^06s^2$ tuliu	70 173,04 Yb 1,1 (Xe)$4f^{14}5d^06s^2$ yterbiu	71 174,97 Lu 1,2 (Xe)$4f^{14}5d^16s^2$ lutețiu
actinide	7	90 232,04 Th 1,3 (Rn)$5f^06d^27s^2$ toriu	91 231,04 Pa 1,5 (Rn)$5f^26d^17s^2$ protactiniu	92 238,03 U 1,7 (Rn)$5f^36d^17s^2$ uraniu	93 237,05 Np 1,3 (Rn)$5f^46d^17s^2$ neptuniu	94 (244) Pu 1,3 (Rn)$5f^67s^2$ plutoniu	95 (243) Am 1,3 (Rn)$5f^77s^2$ americiu	96 (247) Cm (Rn)$5f^76d^17s^2$ curiu	97 (247) Bk (Rn)$5f^97s^2$ berkeliu	98 (251) Cf (Rn)$5f^{10}7s^2$ californiu	99 (252) Es (Rn)$5f^{11}7s^2$ einsteiniu	100 (257) Fm (Rn)$5f^{12}7s^2$ fermiu	101 (258) Md (Rn)$5f^{13}7s^2$ meadeleeviu	102 (259) No (Rn)$5f^{14}7s^2$ nobeliu	103 (260) Lr (Rn)$5f^{14}6d^17s^2$ lawrenciu

Observație: Conform unei convenții general acceptate, configurația electronică a atomilor din tabelul periodic descrie completarea cu electroni a subpăturilor electronice *în ordinea crescătoare a numărului cuantic n*. Desigur, această notație nu are nici o legătură cu ordonarea după energie a subpăturilor.

BCU IAȘI / CENTRUL DE RESURSE PENTRU BIBLIOTECI

ANEXA 5

CONSTANTE FIZICE ŞI FACTORI DE CONVERSIE UZUALI

Constante fizice uzuale

sarcina electronului	$e = 1{,}60219 \cdot 10^{-19}\ C$
un electron volt	$1\,eV = 1{,}60219 \cdot 10^{-19}\ J$
constanta Planck	$h = 6{,}62618 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s = 4{,}1375 \cdot 10^{-15}\ eV \cdot s$ $\hbar = h/2\pi = 1{,}05459 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$
viteza luminii	$c = 2{,}997925 \cdot 10^{8}\ m/s$
masa de repaus a electronului	$m_0 = 9{,}10953 \cdot 10^{-31}\ Kg = 0{,}0005486\,u = 0{,}511003\,MeV/c^2$
unitatea atomică de masă	$u = 1{,}667053886 \cdot 10^{-27}\ Kg$
factorul de conversie masă-energie	$1\,u = (1/12)\ {}^{12}_{6}C = 931{,}502\,MeV/c^2$
permitivitatea electrică a vidului	$\varepsilon_0 = 8{,}8541878 \cdot 10^{-12}\ F/m$
permeabilitatea magnetică a vidului	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\ H/m = 1{,}256637 \cdot 10^{-6}\ H/m$
constanta forţei coulombiene	$1/4\pi\varepsilon_0 = 8{,}98755 \cdot 10^{9}\ N \cdot m^2/C^2$
constanta Boltzmann	$K_B = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}\ J/K$
numărul (constanta) lui Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6{,}02214199 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
numărul (constanta) lui Loschmidt	$n_0 = 2{,}686777 \cdot 10^{25}\ m^{-3}$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Combinaţii de constante fizice uzuale

energia atomului de hidrogen în stare fundamentală
$$E_H = -R_\infty hc = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}6058\ \text{eV}$$

raza primei orbite Bohr
$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_0} = 0{,}5921782\ \text{Å}$$

energia fotonului
$$h\nu = 4{,}1357 \cdot 10^{-15} \cdot \nu\ \text{eV}$$
$$h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda = 1{,}23985 \cdot 10^{-6}/\lambda\ \text{eV}$$

potenţialul coulombian
$$e^2/4\pi\varepsilon_0 r = 1{,}43998 \cdot 10^{-9}\ \text{eV}/r$$

KT (la 300 K)
$$K_B T = 2{,}5852 \cdot 10^{-2}\ \text{eV}$$

magnetonul Bohr
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9{,}27409 \cdot 10^{-24}\ \text{J/T}$$

Factori de conversie pentru unităţi atomice ale energiei

	eV	KJ/mol	Kcal/mol
eV	1	96,5	2,31
KJ/mol	0,0104	1	0,24
Kcal/mol	0,04336	4,184	1

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
F I Z I C Ă

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.S.B.N.: (10) 973-670-183-2
I.S.B.N.: (13) 978-973-670-183-2

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY